N° D'ORDRE au C.N.R.S.
AO 10540

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard MONNAYE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES GERMANATES DE SODIUM ET DE LITHIUM

présentée et soutenue le 5 NOVEMBRE 1974

M. C.	CAULLET	Président
M. R.	BOUAZIZ	Examinateurs
M. G.	PEREZ	
M. A.P.	ROLLET	
M. J.	AUBRY	
M. R.	COHEN-ADAD	
M. A.	DESCHANVRES	

AO. 10540

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard MONNAYE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES GERMANATES DE SODIUM ET DE LITHIUM

SOUTENUE LE VENDREDI 15 NOVEMBRE 1974

M. A. CAILLEAU	PRÉSIDENT
M. J. DEVORET	
M. G. PERRIN	
M. A.-P. ROULET	EXAMINATEURS
M. J.-C. ADDA	
M. P. CÉSARI-ADAM	
M. A. DESCHAMPS	

N° D'ORDRE au C.N.R.S.
AO 10540

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard MONNAYE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES GERMANATES DE SODIUM ET DE LITHIUM

présentée et soutenue le 5 NOVEMBRE 1974

M. C.	CAULLET	Président
M. R.	BOUAZIZ	Examinateurs
M. G.	PEREZ	
M. A.P.	ROLLET	
M. J.	AUBRY	
M. R.	COHEN-ADAD	
M. A.	DESCHANVRES	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE ROUEN

FACULTE DES SCIENCES
ET DES TECHNIQUES

ANNÉE SCOLAIRE 1974-1975

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

LE DOYEN ..... P. ROLLIN

Mle	COUILLAUD Edith	Professeur Honoraire
MM.	BACHELET Maurice	Professeur (Chimie)
	BOULLARD Bernard	Professeur (Biologie Végétale)
	BOURION Georges	Professeur (Mathématiques)
	COLOMBANI Antoine	Professeur (Physique)
	GRAF René	Professeur (Physique)
	HANSEL Georges	Professeur (Mathématiques)
	ROLLIN Paul	Professeur (Biologie Végétale)
	THELLIER Michel	Professeur (Biologie Végétale)
	VALENTIN Pierre	Professeur (Physique)
MM.	BOUIX Maurice	Professeur à titre personnel (Mathématiques)
	DUHAMEL Pierre	Professeur à titre personnel (Chimie)
	GRIBENSKI André	Professeur à titre personnel (Biologie Animale)
Mme	ROUSSEAU Madeleine	Professeur à titre personnel (Physique)
Mr	SELEGNY Eric	Professeur à titre personnel (Chimie)
Mme	WINOGRADZKI Judith	Professeur à titre personnel (Physique)
MM.	BOUAZIZ Roger	Professeur sans chaire (Chimie)
	CHALOPIN Henri	Professeur sans chaire (Biologie Animale
	GALLOT Jean	Professeur sans chaire (Physique)
	HAYMANN Pierre	Professeur sans chaire (Physique)
	HOMMERIL Pierre	Professeur sans chaire (Géologie)
	HUET Pierre	Professeur sans chaire (Physique)
	GOUAULT Jean	Professeur sans chaire (Physique)
Mme	SURIN Aline	Professeur sans chaire (Mathématiques)
MM.	CHARPENTIER Jean	Maître de Conférences (Biologie Animale) Psychophysiologie
	CONRAD Georges	Maître de Conférences (Géologie)
	DE BRUCQ Denis	Maître de Conférences à l'I.U.T. du Havre (Mathématiques
	DERRIDJ Maklouf	Maître de Conférences (Mathématiques)
	DEVAUCHELLE Gérard	Maître de Conférences (Biologie Végétale)
	GRONSTEIN Claude	Maître de Conférences (Mathématiques)
	PEREZ Guy	Maître de Conférences (Chimie)

MM.	PETIT Jean-Louis	Maître de Conférences (Mathématiques)
	RAOULT Jean-Pierre	Maître de Conférences (Mathématiques)
	UNANUE Jean-Pierre	Maître de Conférences (Mathématiques)
	VAILLANT René	Maître de Conférences (Biologie Animale)
Mr	COMBRET Jean-Claude	Chargé d'Enseignement (Chimie)

"Point n'est besoin d'espérer pour entreprendre,
ni de réussir pour persévérer".

Guillaume Le Taciturne
1533-1584

A tous ceux qui me sont chers.

Ce travail a été mené à l'Université de Rouen, dans le Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale dirigé par Monsieur le Professeur R. BOUAZIZ, avec la collaboration de Monsieur G. PEREZ, Maître de Conférences.

Monsieur le Professeur BOUAZIZ a inspiré ces recherches. Je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma profonde reconnaissance pour ses conseils et ses encouragements qui m'ont été une aide constante et précieuse.

Je tiens à remercier Monsieur PEREZ pour m'avoir fait bénéficier de sa précieuse expérience dans le domaine de la cristallographie.

Monsieur le Professeur C. CAULLET, Vice-Président de l'Université de Rouen et Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury ; je le prie de bien vouloir croire en toute ma gratitude.

Monsieur le Professeur A.P. ROLLET a toujours porté une attention certaine à mes résultats et a bien voulu examiner ce travail ; qu'il me soit permis de lui exprimer ma déférente reconnaissance.

Monsieur le Doyen AUBRY m'a fait l'honneur de juger cette thèse ; je lui demande d'agréer l'expression de mes vifs remerciements.

Messieurs les Professeurs R. COHEN-ADAD et A. DESCHANVRES ont accepté de participer au Jury de thèse ; je les prie d'agréer l'expression de ma reconnaissance.

Je ne saurais oublier mes camarades de recherche et tous ceux qui m'ont apporté une aide efficace et désintéressée dans la réalisation et l'impression de cette thèse.

Sommaire

page

INTRODUCTION

Chapitre I

PREPARATION DES PRODUITS. METHODES EXPERIMENTALES.

I.1. Préparation des produits de départ 1

I.2. Méthodes analytiques 3

I.3. Méthodes d'investigation 4

I.3.1. Investigations thermiques 4
I.3.2. Investigations radiocristallographiques 5
I.3.3. Investigations hydrothermales 6
I.3.4. Investigations isothermes 7

Chapitre II

LES EQUILIBRES ENTRE PHASES CONDENSEES DANS LES TERNAIRES EAU-OXYDE ALCALIN-DIOXYDE DE GERMANIUM

II.1. Les composés du sodium 8

II.1.1. Isotherme 80°C du ternaire H_2O-Na_2O-GeO_2 10
II.1.2. Isotherme 30°C du ternaire H_2O-Na_2O-GeO_2 10

II.2. Les composés du lithium 13

II.2.1. Isotherme 80°C du système H_2O-Li_2O-GeO_2 13

Chapitre III

LE BINAIRE OXYDE DE SODIUM-DIOXYDE DE GERMANIUM

III.1. La zone riche en dioxyde de germanium 14

III.2. Etude du dioxyde de germanium 21

III.2.1. Travaux antérieurs 21

III.2.2. Etude des variétés cristallines 23

III.3. La zone riche en oxyde de sodium 28

III.3.1. Le germanate Na_4GeO_4 28

III.3.2. Le germanate $Na_6Ge_2O_7$ 32

Chapitre IV

LE BINAIRE OXYDE DE LITHIUM-DIOXYDE DE GERMANIUM

IV.1. Les travaux antérieurs 35

IV.2. Les équilibres entre phases condensées 37

IV.2.1. La zone riche en dioxyde de germanium 37

IV.2.2. La zone riche en Li_2O 41

Chapitre V

ETUDE DE GERMANATES MIXTES DE FORMULE $Li_2M^{II}GeO_4$

V.1. Travaux antérieurs 52

V.2. Sur une nouvelle phase : $Li_2M^{II}GeO_4$ 53

V.2.1. Etude sur monocristal 54

V.2.2. Relations entre les mailles de Li_2MgGeO_4 et Li_4GeO_4 (γ) 56

V.2.3. Structure cristalline de la phase Li_2MgGeO_4 58

V.3. Comparaison des structures de Li_3PO_4 (HT) Li_2MgGeO_4, Li_4GeO_4 (γ) et Mg_2GeO_4 (olivine) 61

RESULTATS ET CONCLUSIONS 63

BIBLIOGRAPHIE 69

Introduction

Afin d'aborder l'étude des germanates alcalins, nous avons dressé au préalable un bilan des nombreuses recherches concernant les composés les plus voisins, à savoir, les silicates des métaux monovalents.

Les composés oxygénés du silicium (silices, silicates et alumino-silicates) ont en effet une importance considérable dans les domaines de la géochimie et dans les applications industrielles qui en découlent. Ces espèces minérales entrent avec une participation très importante dans la composition de la croûte terrestre. Sous leurs formes naturelles ou synthétiques, elles constituent les matières premières essentielles des grandes industries du bâtiment, de la verrerie, de la céramique, etc...; enfin les laitiers métallurgiques sont eux-mêmes de nouvelles sources de silicates.

Le germanium, peu abondant dans la nature en regard du silicium, appartient au même groupe de la classification périodique ; de ce fait, les composés oxygénés de ces deux éléments ont été considérés pendant longtemps comme présentant d'étroites similitudes. Aussi l'isomorphisme ou l'isotypie entre germanates et silicates de même formule globale ont souvent pu être présentés. Mais alors que la coordinence six est rarement observée pour l'ion Si^{4+} dans un environnement d'oxygènes, le germanium Ge^{4+} peut occuper des sites tétraédriques ou octaédriques. Le dioxyde GeO_2 cristallisant naturellement avec les structures types quartz et rutile en est le meilleur exemple. Les germanates alcalins envisagés auront donc un caractère propre ; les arrangements observés seront, en général, plus complexes que ceux décrits par ailleurs pour les composés oxygénés des éléments des groupes IV comme le silicium, le titane.

Les recherches entreprises dans les travaux antérieurs sur les germanates de sodium et de lithium ont été abordées par l'établissement des équilibres liquide-solide ; elles ne se sont développées qu'au cours de ces dernières années par des examens radiocristallographiques sur des monocristaux isolés. L'aspect structural des édifices a particulièrement préoccupé l'équipe autrichienne de NOWOTNY et WITTMANN ; actuellement quelques laboratoires anglo-saxons ou russes ont également choisi cet axe de recherche.

Cette thèse a été entreprise par suite de l'existence de nombreuses lacunes rencontrées dans la bibliographie. En effet, aucune recherche systématique des germanates de sodium et de lithium mettant en oeuvre conjointement les techniques radiocristallographiques et celles permettant d'établir les conditions de stabilité n'avait été envisagée. Aussi une abondante littérature scientifique livrait des résultats très ponctuels et souvent controversés. Nous avons donc tenté, dans cette étude, d'établir les équilibres dans les binaires M_2O-GeO_2 de manière à définir les conditions de formation et de préparations parfaitement reproductibles tout en suivant les problèmes cristallochimiques des espèces nouvelles. Par la suite des synthèses de germanates mixtes de formule $Li_2M^{II}GeO_4$ ont permis de mettre en évidence une nouvelle famille de composés.

La nomenclature utilisée dans ce travail peut soulever certaines critiques. En effet, nous avons fait appel soit à l'écriture dualistique qui a l'avantage d'exprimer clairement la composition chimique des germanates, soit à des dénominations anciennes rappelant les différents acides siliciques, soit enfin en mettant en évidence le rôle joué par l'anion oxygéné. Bien que cette nomenclature ne traduise pas toujours les structures, elle nous a semblé réaliser un compromis dans l'attente de connaissances plus élaborées.

CHAPITRE I.

Préparation des produits.

Méthodes expérimentales.

I.1. PREPARATION DES PRODUITS DE DEPART

Le dioxyde de germanium GeO_2

Le commerce fournit un produit de bonne pureté, poudre blanche renfermant un mélange de deux variétés cristallines : la forme quartz α et la forme rutile (environ 7 %). La séparation des deux phases a été nécessaire pour l'étude de la transformation cristalline.

La variété quartz α peut être isolée :
- après un recuit de quelques heures vers 1100°C suivi d'une trempe dans l'eau glacée (1),
- après un recuit vers 700°C à partir du solide vitreux(2)(3). Sous cette forme cristalline, le dioxyde de germanium est légèrement soluble dans l'eau bouillante.

La variété rutile est préparée :
- par introduction de catalyseurs (ions alcalins) suivie d'un recuit aux environs de 900°C(1)(4),
- par évaporation de la solution de la forme soluble et maintien du résidu à 380°C pendant quelques heures(5) ; la transformation reste cependant toujours incomplète.
- par traitement en autoclave en présence de vapeur d'eau.

Dans ce travail, le passage à la forme rutile a été suivi dans un appareillage sous pression(6) ; il s'accompagne d'un effet exothermique pour une température de 325°C, correspondant à une pression de 120 bars. La réaction est alors totale.

Le monoxyde de sodium Na_2O

Le produit livré par le commerce se présente sous la forme d'une poudre grossière, pouvant contenir 10 % en poids d'impuretés. Ces dernières sont essentiellement constituées par le sodium métallique et les anions carbonate, hydroxyde et peroxyde.

La mise en oeuvre des mélanges riches en Na_2O a exigé la préparation d'un oxyde de bonne pureté afin d'éviter l'attaque des creusets de platine et le détitrement des mixtes étudiés.

La préparation de l'oxyde de sodium a fait l'objet d'un grand nombre de mises au point plus ou moins délicates. On a utilisé différentes réactions comme :

- l'oxydation du sodium métallique en présence d'une atmosphère constituée par de l'oxygène dilué dans un gaz inerte(7), ou en opérant en présence d'un excès de métal (8). Cependant, la réaction conduit toujours à la formation de petites quantités de peroxyde qui s'est révélé être le principal agent de corrosion des métaux nobles. Par la suite, quelques améliorations(9)(12) ont été apportées. Certains auteurs oxydent un amalgame de sodium par l'air(13 à 15) ; il semblerait que les ions potassium catalysent la formation de l'ion peroxyde.

- la réduction du peroxyde de sodium Na_2O_2 par le carbone, l'argent ou encore le sodium métallique(16)(17).

- la décomposition thermique sous vide du peroxyde vers 700°C(18).

- la réduction de l'hyperoxyde de sodium NaO_2(19).

- la réduction de l'hydroxyde NaOH(20 à 24) vers 500°C par le sodium. Cette préparation conduit cependant à la formation d'hydrure alcalin, la teneur de l'oxyde reste inférieure à 96 % en poids.

- la réduction d'un composé oxygéné de l'azote (nitrate ou nitrite) par l'azoture de sodium Na_3N (25).

Cette dernière méthode présente sur les autres l'avantage de mettre en oeuvre des réactifs cristallisés de grande pureté. Cependant le caractère explosif du nitrate et de l'azoture impose un contrôle rigoureux de la température, la réaction ne se produisant qu'à chaud. Dans une étude récente, PAPIN(26) a mis au point les conditions opératoires.

Le monoxyde de lithium Li_2O

Le degré de pureté des produits commerciaux ne dépasse pas 90 % en poids. Les impuretés sont les ions hydroxyde, carbonate et peroxyde.

Différentes préparations d'oxyde de lithium ont été préconisées :

- à partir de lithium métallique purifié par distillation et oxydé par l'oxygène dilué dans l'argon (17).

- par dissociation thermique du nitrate $LiNO_3$ ou du peroxyde Li_2O_2 ([27] à [31]).

Dans ces deux processus, les creusets constitués par des métaux nobles sont rapidement attaqués

- par décomposition sous vide du carbonate Li_2CO_3 vers 600°C([32])([33]). Cependant, pour être complète, la dissociation demande une température voisine de 1000°C sous 0,1 torr.

- par décomposition de la lithine fondue obtenue([34]) par chauffage du monohydrate $LiOH.H_2O$ recristallisé à partir de solutions aqueuses.

Dans cette étude, nous avons repris ce dernier procédé et précisé le mode opératoire. La dissociation s'effectue en plusieurs étapes sous un vide obtenu par une pompe à palettes (5.10^{-2} torr) :

- vers 200°C, et durant 24 heures, dissociation de $LiOH.H_2O$.
- vers 450°C, et pendant 48 heures, décomposition de LiOH.
- vers 700°C, et durant 48 heures, dissociation éventuelle du carbonate.

L'oxyde Li_2O se présente alors sous la forme d'une poudre blanche, bien cristallisée, se détachant bien de la nacelle d'argent qui n'est pas attaquée.

Les germanates et les mélanges binaires

Les monogermanates M_2GeO_3 sont obtenus soit par déshydratation des produits cristallisés isolés par voie aqueuse, soit par action du carbonate alcalin sur le dioxyde de germanium, en milieu fondu. Les différents mélanges sont préparés par pesée de l'un des constituants du binaire avec le monogermanate ; pour des teneurs élevées en oxyde alcalin, toutes les manipulations sont effectuées en boîtes à gants.

I.2. METHODES ANALYTIQUES

Afin de vérifier la composition des produits préparés et la constance des compositions des mélanges soumis à l'investigation thermique , quelques dosages ont été adaptés aux germanates alcalins.

Dosage des oxydes alcalins : les oxydes préparés sont contrôlés par acidimétrie, afin de vérifier l'absence de carbonate.

Dosage des germanates alcalins : les produits mis en solution subissent tout d'abord l'analyse précédente. Le germanium peut être titré par gravimétrie en précipitant un complexe germanomolybdique par un réactif organique ([35]), par colorimétrie ou par volumétrie. Cette dernière fait appel, soit à l'alcalimétrie après addition de polyoses ou de diphénols([36] à [41]), soit à l'iodométrie([42])([43]) après réduction du germanium IV ([44])([45]).

Dans ce travail, nous avons choisi, pour des raisons de simplicité et de reproductibilité, la méthode fondée sur la formation d'acides complexes par addition de pyrocatéchol([46]). L'échantillon est mis éventuellement en solution par ébullition sous reflux ou par addition d'un excès connu d'une solution chlorhydrique titrée. La liqueur (250 ml) peut renfermer 20 à 100 mg de germanium. Suivie par potentiométrie, l'addition de HCl décinormal est faite jusqu'à pH 5 ; l'addition de 3 g de pyrocatéchol conduit à un complexe acide capable de libérer deux protons par molécule de dioxyde de germanium complexé. On dose alors en retour par une solution décinormale de soude.

I.3. METHODES D'INVESTIGATION

1.3.1. Investigations thermiques

Elles font appel à deux techniques qui se recoupent, à savoir les analyses directe et différentielle et la dilatométrie.

Analyses thermiques directe et différentielle

L'appareil utilisé est le dispositif ADAMEL permettant d'atteindre des températures de 1500°C sous atmosphère contrôlée. La cellule comporte trois creusets en platine pourvus d'un doigt de gant dans lequel s'insère la soudure chaude du couple thermoélectrique (Pt 10 % Rh-Pt). Deux de ces creusets renferment le produit étudié, le troisième contient la référence constituée par de l'alumine calcinée. Les creusets sont placés à l'intérieur d'un moufle cylindrique en alumine qui homogénéise le flux thermique du four à résistance de platine.

Les masses mises en oeuvre sont de l'ordre de 0,3 g. La vitesse d'échauffement est de $300°C.h^{-1}$. L'enregistrement s'effectue sur un potentiomètre à deux voies donnant les courbes température-temps $T = f(t)$ et différence de température-temps $\Delta T = f(t)$. Les analyses thermiques sont suivies à l'échauffement et au refroidissement. En effet, l'étude conduite à température croissante met nettement en évidence les phénomènes invariants ; dans ce cas, une calorimétrie des effets thermiques peut être réalisée avec une bonne approximation si des traitements appropriés ont facilité la diffusion à l'état solide. Par ailleurs, lors du refroidissement, l'apparition des premiers cristaux à partir du liquide se manifeste souvent avec plus de netteté sur les courbes d'A.T.D. ce qui fournit un tracé plus précis des liquidus. Il faut ajouter que les mélanges riches en GeO_2 montrent un retard important à la cristallisation et mènent parfois à la formation de solides vitreux ; ceci nous a donc imposé un examen à température linéairement croissante précédé d'un recuit.

L'appareillage a été étalonné en température en utilisant les repères thermométriques secondaires de composés non métalliques ; à savoir : la transformation allotropique (583,5°C) et la fusion (1069°C) de K_2SO_4, la fusion (801°C) de NaCl, la fusion (1202°C) de Li_2SiO_3 et la fusion (1410°C) de CaF_2.

Traitements thermiques : recuits et trempes

L'étude calorimétrique des phénomènes invariants ne peut être menée à bien qu'à partir de mélanges en équilibre thermodynamique. Or le refroidissement d'un liquide mène souvent à la cristallisation de phases métastables ou instables, et éventuellement à des "verres". Des recuits systématiques effectués sur une série de mélanges à une température choisie, conduiront à l'établissement d'un équilibre donné qui pourra être exploité par le graphique de TAMMANN.

Certaines espèces stables à haute température ne sont isolées qu'après une trempe énergique. Le dispositif de trempe mis au point est un four à chute sous atmosphère de gaz inerte. Le creuset renfermant le produit étudié est suspendu par un fil d'acier de faible section. Quand le recuit est terminé, on provoque la fusion du fil de suspension par effet Joule ; le récipient tombe dans un bain froid (azote liquide, eau). On parvient ainsi à figer la structure haute température qui est examinée par diffraction X à l'ambiance.

Analyse dilatométrique

Les réarrangements cristallins dus à un polymorphisme ou à des réactions à l'état solide s'accompagnent de faibles effets thermiques ; l'analyse thermique directe ou différentielle reste souvent impuissante à déceler de tels changements de phases. La dilatométrie, mise en oeuvre avec des vitesses de montée en température très faibles, de manière à faciliter la diffusion à l'état solide, est alors d'un précieux apport.

L'appareil mis en oeuvre dans cette étude est un dilatomètre ADAMEL à enregistrement photographique travaillant en atmosphère contrôlée jusqu'à des températures de l'ordre de 1100°C. L'échantillon est réalisé à partir d'une poudre finement pulvérisée et homogène. L'outillage à pastiller fournit des prismes à base carrée (5 × 5 × 25 mm) ; la pression exercée est de 15 à 18 tonnes par centimètre carré. Les têtes de mesure permettent l'enregistrement des courbes de dilatation vraie ou différentielle en fonction de la température. Les vitesses d'échauffement sont prises dans les gammes de 20, 50, 150°C.h^{-1}.

I.3.2. Investigations radiocristallographiques

Les examens sur poudre réalisés à partir d'espèces ou de mélanges de composition connue ont été effectués à l'ambiance ou dans un domaine de températures pouvant atteindre 1100°C

Examen sur poudre à la température ambiante

Les diagrammes photographiques de diffraction X sont établis :
- soit sur une chambre Guinier-de Wolff (diamètre 360/π mm), le monochromateur permet une focalisation dissymétrique (montage Seemann-Bohlin),
- soit sur une chambre Debye-Scherrer de même diamètre.

Le générateur est pourvu d'un tube scellé à anticathode de cuivre (rayonnement Kα, λ = 1,541 Å) qui travaille sous une tension de 40 KV et un débit de 20 mA.

Les échantillons riches en oxyde alcalin sont broyés et montés entre deux feuilles de papier collant ; les manipulations sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère inerte.

Examen sur poudre à température croissante

Une chambre Guinier-Lenné de diamètre 360/π mm, avec un montage Seeman-Bohlin a été utilisée. Elle permet des montées en température lentes, de quelques degrés par heure, jusqu'à 1100°C.

La poudre est étalée sur une petite grille porte-échantillon en platine allié à 10 % de rhodium. La température est repérée par un couple (Pt 10 % Rh-Pt) dont la soudure chaude est proche de la grille porte-échantillon. Un galvanomètre ou un potentiomètre mesure les f.e.m. du capteur de température. Cette investigation est d'un grand secours lors de la mise en évidence de phases stables à haute température et impossibles à isoler par trempe.

Examen sur monocristal

L'examen sur monocristal est réalisé sur un goniomètre de Weissenberg. La radiation monochromatique utilisée est fournie par une anticathode de cuivre : raie Kα filtrée par un écran de nickel.

Les calculs radiocristallographiques ont été effectués sur ordinateur IBM 370-168 au C.I.R.C.E. à Orsay.

Les mesures de densité des solides ont été réalisées au moyen d'un pycnomètre placé dans un bain maintenu à 25°C. Le liquide de référence est l'orthophtalate de diéthyle (d = 1,117).

I.3.3. Investigations hydrothermales

L'appareillage mis au point par BOUAZIZ[6] comprend essentiellement un autoclave placé dans un bain d'air chaud. Le dispositif sous pression est animé d'un mouvement de rotation à vitesse périodiquement variable ; les produits sont ainsi efficacement brassés. Grâce à un dispositif de basculement, les cristaux et les eaux-mères sont séparés par filtration à l'intérieur même de la bombe, à la température de travail.

I.3.4. Investigations isothermes

Elles ont été menées sous la pression atmosphérique et conduisent à l'établissement des courbes de solubilité et des domaines de cristallisation des espèces à température constante.

Pour la température de 30°C, le dispositif comprend un tube laboratoire en verre pyrex ; ce tube est muni d'un agitateur rotatif à joint de mercure pour isoler la solution de l'atmosphère et éviter une carbonatation. Après un long brassage suivi d'une décantation, la phase liquide est prélevée aux fins d'analyse à l'aide d'une pipette munie d'un verre fritté.

Pour la température de 80°C, on utilise des jaquettes à ébullition de liquide. Le verre pyrex rapidement attaqué par des solutions alcalines a été remplacé par du téflon.

CHAPITRE II.

Les équilibres entre phases condensées

dans les ternaires eau-oxyde alcalin-dioxyde de germanium.

Phases solides isolées.

L'établissement des équilibres liquide-solide dans les systèmes eau-oxyde alcalin-dioxyde de germanium avait pour objet d'isoler des phases cristallisées, de composition définie et d'en préciser les conditions de formation. Ces solides constituaient alors le matériau de départ pour l'investigation des binaires oxyde alcalin-dioxyde de germanium.

II.1. LES COMPOSES DU SODIUM

Les travaux antérieurs sur les phases en équilibre avec les solutions aqueuses ne font état que d'études partielles. Citons les recherches de KNYAZEV et BORISOVA ([47]) concernant l'isotherme 25°C du système ternaire pour des solutions de teneurs inférieures à 14 % pondéral en Na_2O. En utilisant l'écriture dualistique des auteurs, les phases solides signalées sont :

- le pentagermanate tétrahydraté $5\ GeO_2.Na_2O.4\ H_2O$,
- le tétragermanate hexahydraté $4\ GeO_2.Na_2O.6\ H_2O$,
- le trigermanate heptahydraté $3\ GeO_2.Na_2O.7\ H_2O$,
- le digermanate octahydraté $2\ GeO_2.Na_2O.8\ H_2O$,
- le monogermanate heptahydraté $GeO_2.Na_2O.7\ H_2O$.

Ajoutons que ce dernier composé avait été mentionné par ailleurs ([48] à [50]).

Au cours de cette étude, deux phases ont pu être isolées ; elles correspondent aux formules suivantes :

$GeO_2.Na_2O.7\ H_2O$ ou $Na_2GeO_3.7\ H_2O$

et $2\ GeO_2.3\ Na_2O.11\ H_2O$ ou $Na_6Ge_2O_7.11\ H_2O$.

Une troisième phase a été repérée, il s'agit du germanate zéolitique : $Na_3HGe_7O_{16}.4\ H_2O$.

Avant d'examiner les domaines de stabilité de ces germanates, voyons quelles sont les formulations les plus plausibles. Signalons auparavant les travaux concernant la structure de quelques silicates de sodium hydratés. JAMIESON et GLASSER ([51]), étudiant la structure des composés $SiO_2.Na_2O.6\ H_2O$ et $SiO_2.Na_2O.9\ H_2O$, concluent à la présence des anions $H_2SiO_4^{2-}$ dans ces solides. Leur formulation devient donc : $Na_2H_2SiO_4.5\ H_2O$ et $Na_2H_2SiO_4.8\ H_2O$.

Par ailleurs, pour le composé $Na_2GeO_3.7\ H_2O$, des mesures de tension de vapeur dues à NOWOTNY et WITTMANN([52]) permettent de penser qu'une molécule d'eau participe à la constitution du solide qui s'écrit alors : $Na_2H_2GeO_4.6\ H_2O$. Notons encore que l'ion $H_2GeO_4^{2-}$ existe en solution([53]). Ceci revient formellement à substituer la moitié des atomes d'hydrogène par des atomes de sodium dans les acides tétraoxosilicique H_4SiO_4 et tétraoxogermanique H_4GeO_4. Ajoutons que la substitution totale des atomes d'hydrogène est controversée ; elle serait peu probable selon BON et GLEITZER ([54]). LATIU et CICOARE([55]) partant de considérations spatiales et énergétiques aboutissent aux mêmes conclusions.

Toutefois l'étude, suivie par spectrophotométrie infra-rouge, de l'action du peroxyde de sodium Na_2O_2 sur le dioxyde de silicium([56]), amorphe ou sous forme de quartz α, et sur le dioxyde de germanium([57]), sous forme de quartz α, permet de conclure à l'existence des groupements tétraédriques SiO_4 et GeO_4.

On peut alors considérer les deux germanates de sodium isolés comme faisant intervenir les ions $HGeO_4^{3-}$ et $H_2GeO_4^{2-}$. En attendant les confirmations d'une étude structurale des deux solides, il est préférable de substituer à l'écriture dualistique des germanates une formulation mettant en évidence les ions hydrogéno et dihydrogénotétraoxogermanate.

Le germanate de type zéolitique : $Na_3HGe_7O_{16}.4\ H_2O$ appartient à la famille des composés de type $M_3HGe_7O_{16}.4\ H_2O$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl) préparés par NOWOTNY et coll.([52])([58] à [60]). Tous ces composés sont isotypes entre eux, de maille pseudo-cubique ; ils le sont également de la pharmacosidérite $KFe_4\ |(OH)_4(AsO_4)_3|\ 6$ à $8\ H_2O$ ([61]).

Le composé $Na_3HGe_7O_{16}.4\ H_2O$ a été isolé par hydrolyse du monogermanate et moins facilement à partir du tétra ou de l'ennéagermanate de sodium. On peut également l'isoler par synthèse hydrothermale à 200°C sous 12 atmosphères ([62]). Ce solide perd aisément son eau zéolitique, jusque vers 150-200°C ([63]) sans dislocation du réseau qui se contracte de 5 % environ ([64]). Vers 550°C, il se transforme en ennéagermanate $Na_4Ge_9O_{20}$ avec perte de l'eau de constitution.

II.1.1. Isotherme 80°C du ternaire H_2O-Na_2O-GeO_2

La recherche des équilibres entre phases s'est révélée particulièrement difficile dans la zone riche en Na_2O, par suite de la grande viscosité des solutions aqueuses. La séparation des phases solides des eaux-mères est malaisée. De plus l'équilibre ne peut être atteint qu'après des temps d'agitation très importants.

Dans les zones riches en GeO_2, les solubilités restent très faibles. De plus, les solides isolés montrent des compositions variables et constituent des sortes de "boues" blanches, onctueuses, mal cristallisées. L'analyse cristallographique fournit un diagramme de diffraction correspondant au germanate zéolitique : $Na_3HGe_7O_{16}.4\ H_2O$; cette formule a été établie ou admise par de nombreux chercheurs [52][61][62][65][66].

Notons que le rapport molaire GeO_2/Na_2O doit selon cette formulation être égal à 14/3 = 4,66. Or les analyses des boues isolées, après des lavages prolongés à l'eau distillée conduisent invariablement à des rapports voisins de 2,75. Une possible hydrolyse ne saurait toutefois justifier cet écart ; les lavages répétés ont pour conséquence de faire croître le rapport GeO_2/Na_2O vers la valeur 2,75. Il convient donc d'accepter avec beaucoup de réserve la formulation généralement admise. Seule la préparation de monocristaux permettrait de résoudre ce problème.

II.1.2. Isotherme 30°C du ternaire H_2O-Na_2O-GeO_2

La zone riche en GeO_2

Ce domaine de concentration a été exploré dans les travaux de KNYAZEV et BORISOVA [47]. Les valeurs des solubilités observées sont très faibles. L'addition de quantités croissantes de GeO_2, sous la forme quartz soluble, à des solutions saturées en $Na_2H_2GeO_4.6\ H_2O$ ne fait apparaître que la phase déjà signalée et correspondant au germanate zéolitique. Mais pour des mélanges présentant des teneurs pondérales comprises entre 0 et 8 % en Na_2O, une phase amorphe se dépose. Des essais de cristallisation par ensemencement avec des solides préparés par ailleurs (tétragermanate et ennéagermanate de sodium, germanate d'ammonium), des temps d'agitation de l'ordre de plusieurs mois, ne conduisent pas à de nouvelle espèce cristalline. Nos résultats ne recoupent donc pas ceux des auteurs précédents [47].

La zone riche en Na_2O

Le monogermanate anhydre Na_2GeO_3 a été préparé par voie ignée par action du dioxyde de germanium (forme quartz) sur du carbonate de sodium[48][58] ou sur la soude [48][50][58][59][67]. Le solide obtenu est alors dissous dans une solution à 10 % de soude (composition pondérale). Après évaporation sous vide [49] ou, au-dessus d'acide sulfurique concentré [48][50], des cristaux se déposent ; il s'agit du monogermanate heptahydraté $Na_2GeO_3.7\ H_2O$ que nous formulerons $Na_2H_2GeO_4.6\ H_2O$ pour les raisons évoquées plus haut.

Cette phase solide participe aux équilibres du ternaire (fig. II.1) avec une solubilité non congruente (branche CD). La détermination du point solution invariant entre $Na_2H_2GeO_4.6\ H_2O$ et la phase précipitant dans les zones riches en GeO_2 n'a pas été possible. En effet, le germanate zéolitique, identifié par son spectre de diffraction se manifeste dès que les teneurs des mélanges sont inférieures à 12 % en Na_2O.

Le germanate $Na_3HGeO_4.5\ H_2O$ (ou $2\ GeO_2.3Na_2O.11\ H_2O$) cristallise selon la courbe CB (fig. II.1). Cette espèce chimique nouvelle ([68]) est également à solubilité non congruente ; sa composition est fournie par l'application de la méthode des "ensembles" ([69]) et celle des "restes" ([70]). Les distances réticulaires et les intensités de raies de diffraction (tabl.II.1) sont très voisines de celles fournies pour le silicate $2SiO_2.3\ Na_2O.11\ H_2O$. Selon JAMIESON et GLASSER ([71]), la maille du silicate est orthorhombique avec le groupe d'espace Pbca.

Si l'on admet pour le germanate $Na_2GeO_3.7\ H_2O$ la formulation proposée $Na_2H_2GeO_4.6\ H_2O$, on peut raisonnablement supposer l'existence en solution d'ions $H_2GeO_4^{2-}$, participant dans les domaines riches en soude à l'équilibre :

$$H_2GeO_4^{2-} + OH^- \rightleftarrows HGeO_4^{3-} + H_2O.$$

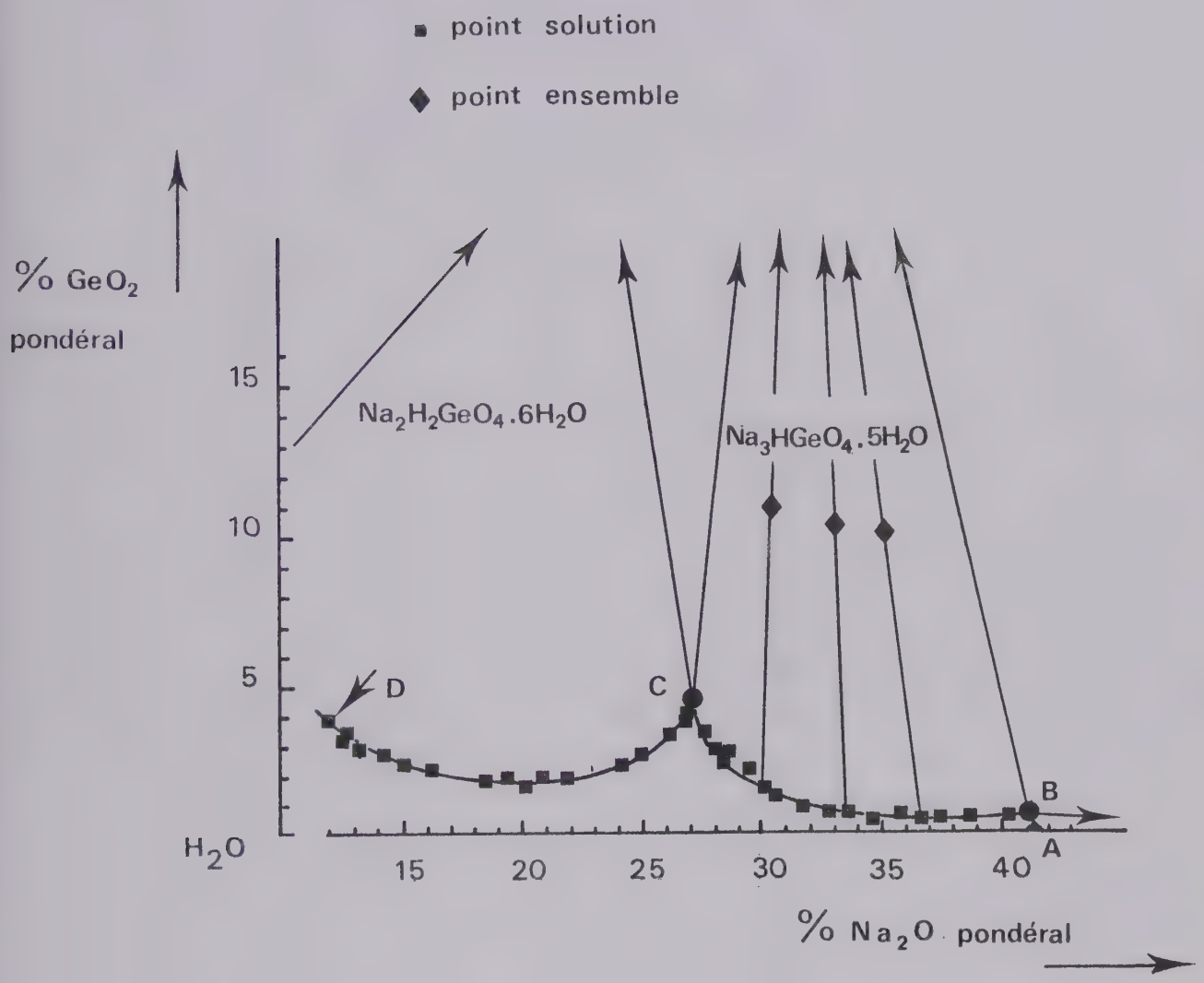
L'anion $HGeO_4^{3-}$ interviendrait dans la constitution du germanate $2\ GeO_2.3\ Na_2O.11\ H_2O$ que l'on doit alors formuler : $Na_3HGeO_4.\ 5\ H_2O$.

Cette hypothèse trouve sa justification dans la similitude du spectre de poudre du composé $Na_3HGeO_4.5\ H_2O$ et celui du germanate anhydre Na_4GeO_4 mis en évidence au chapitre III. Notons que la phase Na_4GeO_4 anhydre ou hydratée correspondant à la substitution du dernier hydrogène dans l'ion $HGeO_4^{3-}$ ne s'est pas manifestée dans cette étude isotherme.

Les solutions plus riches en alcalin conduisent enfin à la précipitation (branche BA) du monohydrate de la soude $NaOH.H_2O$; cette phase est stable à 30°C comme le précisent les travaux de ROLLET et COHEN-ADAD ([72]).

Les coordonnées de quelques points solutions invariants de l'isotherme 30°C sont données dans le tableau suivant :

Invariant	% GeO_2 pondéral	% Na_2O pondéral	Phases solides
A	0	41,4	$NaOH.\ H_2O$
B	0,60	41,2	$Na_3HGeO_4.5\ H_2O$ + $NaOH.H_2O$
C	4,45	17,15	$Na_3HGeO_4.5\ H_2O$ + $Na_2H_2GeO_4.6\ H_2O$



ISOTHERME 30° C

fig II.1

$Na_3HSiO_4.5\ H_2O$ (71)			$Na_3HGeO_4.5\ H_2O$		
d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
6,82	F	111	6,88	TF	111
			6,55	ttf	002
			5,947	m	200
5,65	ttf	102	5,738	f	102
5,47	ttf	020	5,516	ttf	020
			5,244	tf	210
5,02	m	021	5,098	TF	021
			4,870	ttf	211
4,627	m	121	4,677	mf	121
			4,219	ttf	022
3,824	mF	221	3,872	F	221
			3,853	f	113
			3,598	m	311
3,402	ttf	222	3,450	ttf	222
			3,406	mf	302
3,237	mF	004	3,282	mf	004
3,209	m	312	3,252	mF	312
			3,141	tf	014
3,060	mF	132	3,106	mF	132
			2,985	f	400
			2,900	tf	322
2,847	m	410	2,882	F	410
2,840	m	204	2,846	f	204
2,791	f	232	2,833	f	232
2,773	f	024	2,820	tf	024
			2,774	mF	214
2,728	f	040	2,752	mF	040

Tableau II-1

II.2. LES COMPOSES DU LITHIUM

Les germanates de lithium ont été très peu étudiés en solution aqueuse. En effet, les solubilités restent très faibles, nettement inférieures à celles observées pour les composés de sodium. Toutefois, il faut citer le travail ancien de PUGH([48]) qui utilise une réaction de double décomposition entre Na_2GeO_3 et un sel soluble de lithium pour préparer un composé de formule $3(Li_2GeO_3).H_2O$. Cet hydrate a été contesté par SCHWARZ et HEINRICH([50]) qui considèrent que cette phase solide précipite anhydre, la mole d'eau constituant une eau adsorbée.

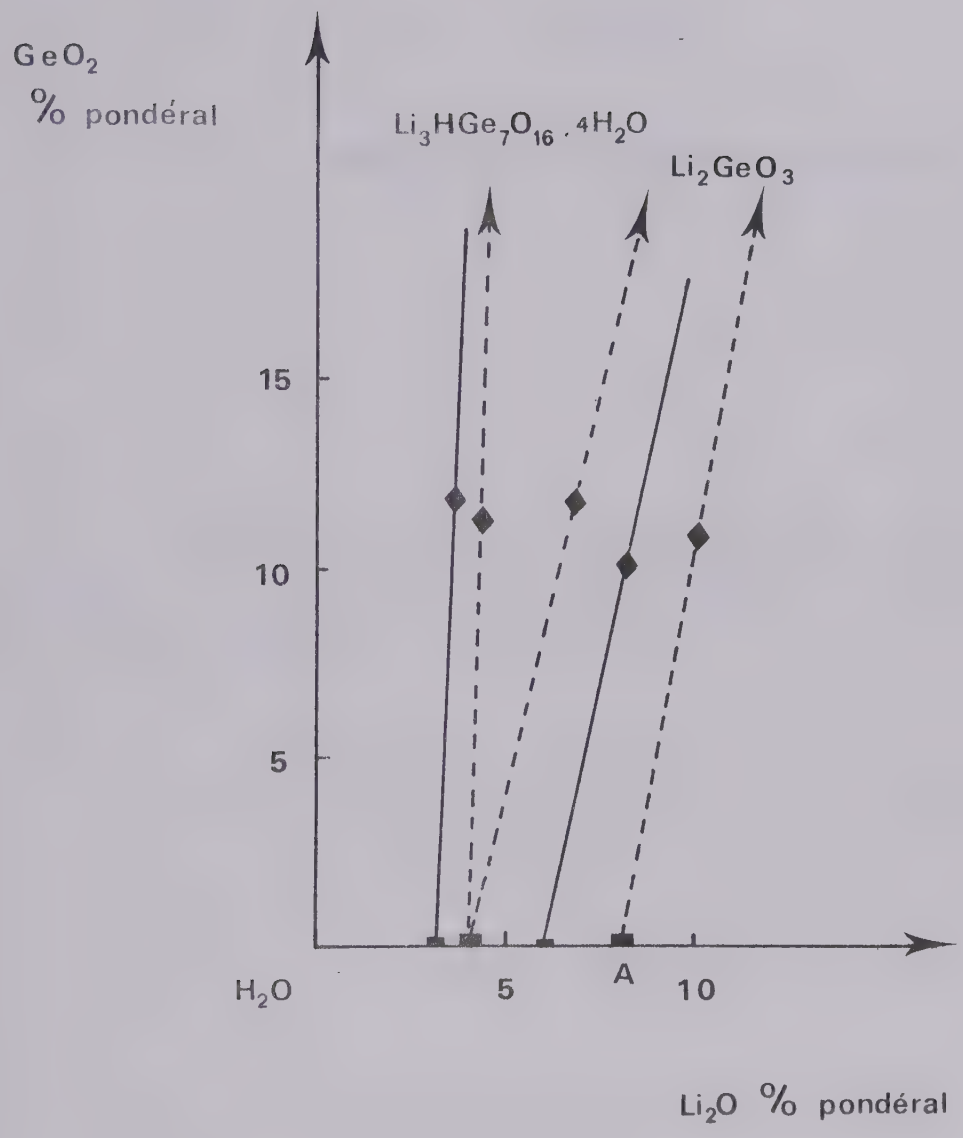
II.2.1. Isotherme 80°C du système H_2O-Li_2O-GeO_2

Seules deux espèces ont pu être isolées à partir des solutions aqueuses :

- *le monogermanate Li_2GeO_3* : il cristallise avec une solubilité non congruente pour des teneurs comprises entre 4 et 8 % en Li_2O (fig. II.2).

- *le germanate $Li_3HGe_7O_{16}.4\ H_2O$* : il appartient à la série des composés du type zéolite signalée dans les composés du sodium par NOWOTNY et WITTMANN([52]). Les analyses conduisent à émettre là aussi, des réserves quant à la formulation de ce composé.

Pour des mélanges plus riches en dioxyde de germanium, il se dépose des boues mal cristallisées. Les solutions riches en lithine sont en équilibre avec le monohydrate de la lithine $LiOH.H_2O$, la solubilité est de 7 % en poids de Li_2O (point A).



ISOTHERME 80°C

figII.2

CHAPITRE III.

Le binaire

oxyde de sodium-dioxyde de germanium.

L'étude des équilibres entre phases condensées et des espèces cristallines isolées sera divisée en deux parties pour des raisons de commodités de présentation et aussi pour mettre en évidence les comportements différents des mélanges mis en oeuvre. Nous examinerons successivement :

- la zone riche en dioxyde de germanium,
- les arrangements cristallins du dioxyde de germanium qui, comme son homologue SiO_2, montre plusieurs variétés allotropiques,
- la zone riche en oxyde de sodium.

III.1. LA ZONE RICHE EN DIOXYDE DE GERMANIUM

Cette partie du diagramme est la seule ayant fait l'objet de travaux. Dès 1929, SCHWARZ([73]), puis SCHWARZ et HEINRICH([50]) identifient (fig. III.1) les trois espèces suivantes :

- un monogermanate $GeO_2.Na_2O$ ou Na_2GeO_3
- un digermanate $2\ GeO_2.Na_2O$ ou $Na_2Ge_2O_5$
- un tétragermanate $4\ GeO_2.Na_2O$ ou $Na_2Ge_4O_9$.

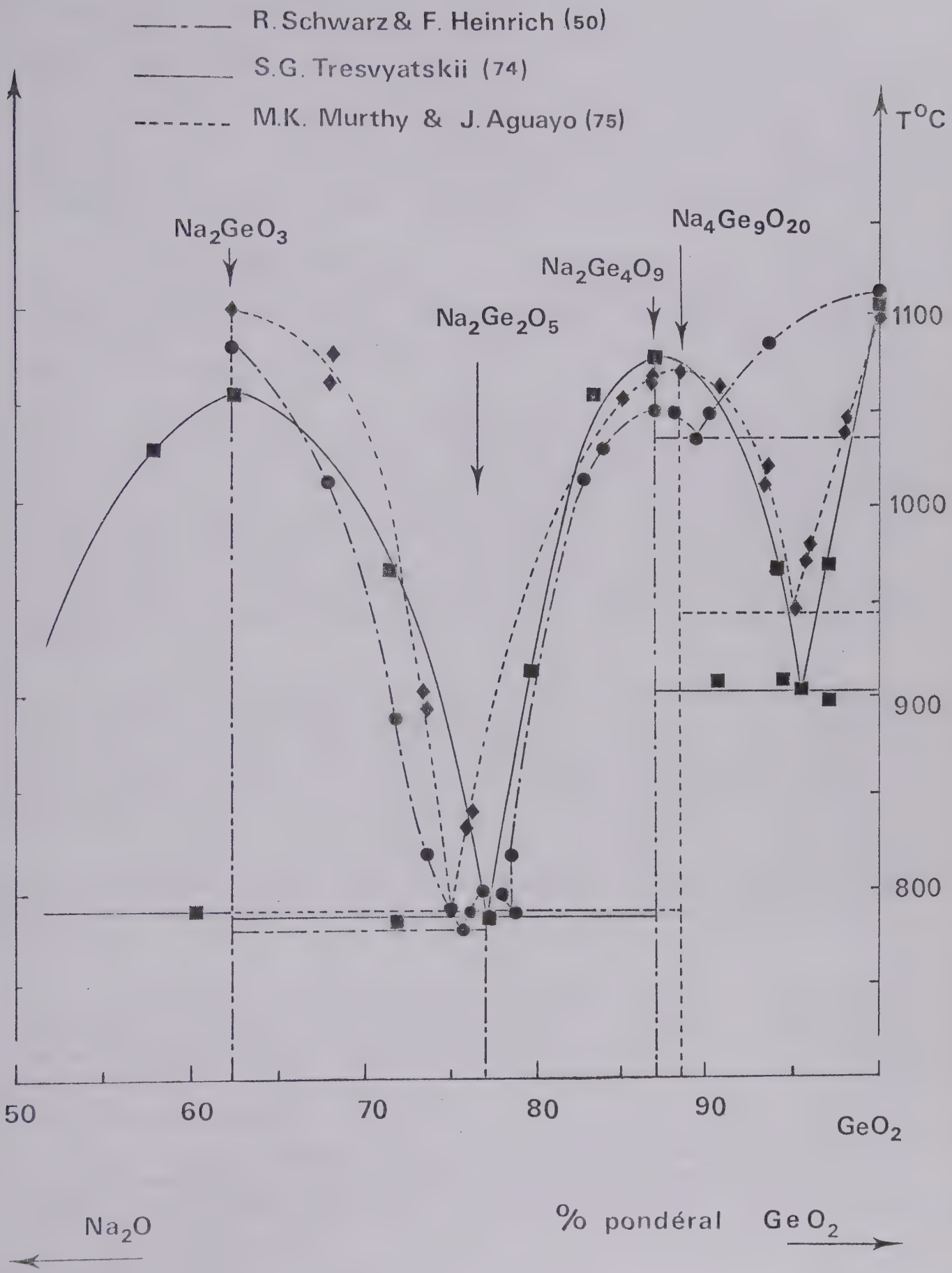

R. Schwarz & F. Heinrich (50)
S.G. Tresvyatskii (74)
M.K. Murthy & J. Aguayo (75)
T°C
Na_2GeO_3
$Na_2Ge_2O_5$
$Na_2Ge_4O_9$
$Na_4Ge_9O_{20}$
1100
1000
900
800
50
60
70
80
90
GeO_2
Na_2O
% pondéral GeO_2

fig III.1

Ces auteurs mettent en oeuvre une technique de trempe très utilisée par les céramistes et appelée "quenching method". Cette dernière consiste à examiner, à l'ambiance, par des procédés optiques ou cristallographiques, les échantillons préalablement portés à une température définie. La durée de ce traitement isotherme doit être suffisamment importante pour permettre l'établissement de l'équilibre. Les produits sont alors soumis à une trempe brutale qui fige l'état physique du mélange ; la présence d'une masse amorphe ou de cristaux, définit, en température et en composition, les points de la courbe de liquidus. Si les diagrammes de diffraction des espèces cristallines sont connus, cette méthode peut être appliquée avec succès à l'établissement des équilibres entre phases solides, donnant ainsi une ébauche du système.

En 1958, TRESVYATSKII(74), reprenant cette étude par A.T.D., infirme l'existence du germanate $Na_2Ge_2O_5$. Notons que cette espèce chimique, présentée avec une fusion congruente (fig. III.1), montre une branche de liquidus très limitée en concentration(50)(73) ; elle participerait à deux équilibres invariants situés à des températures très voisines.

Plus récemment, en 1964, MURTHY et AGUAYO(75), utilisant de manière compétitive l'A.T.D. et la méthode de la trempe, récusent également la formation de digermanate. Ils identifient, par contre, un ennéagermanate dibasique 9 GeO_2.2 Na_2O ou $Na_4Ge_9O_{20}$ qui se formerait plutôt que le tétragermanate. La figure III.1 groupe les interprétations fournies par les travaux antérieurs(50)(74)(75). En plus de la non concordance sur la nature des phases solides qui interviennent, il faut noter les diverses branches de liquidus attribuées au dioxyde de germanium ; ces dernières conduisent à l'établissement d'invariants eutectiques situés à des températures très différentes.

Nous avons donc repris l'étude de cette partie du binaire en utilisant l'A.T.D. recoupée par des mesures dilatométriques et des examens des diffractogrammes X. Pour faire cesser l'état vitreux qui s'établit volontiers lors du refroidissement du liquide et faciliter, par ailleurs, la diffusion à l'état solide, les mélanges d'une même série sont systématiquement recuits à une température définie.

Les produits de départ sont le dioxyde de germanium sous la forme quartz α et le monogermanate anhydre. Les mélanges, environ 0,3 g, sont étudiés à l'échauffement et au refroidissement avec des variations de température de l'ordre de 300°C.h^{-1}.

Les équilibres observés font l'objet de la figure III.2. En abscisses sont portés les pourcentages pondéraux en GeO_2. En plus du constituant GeO_2, trois espèces apparaissent dans le binaire :

- *le monogermanate* Na_2GeO_3

Obtenu par déshydratation à 80°C sous vide de l'hydrate isolé par voie aqueuse, il conduit à une fusion congruente située à 1068 ± 5°C. Cette valeur est voisine de 1060°C, température fournie par TRESVYASKII(74), mais reste cependant très

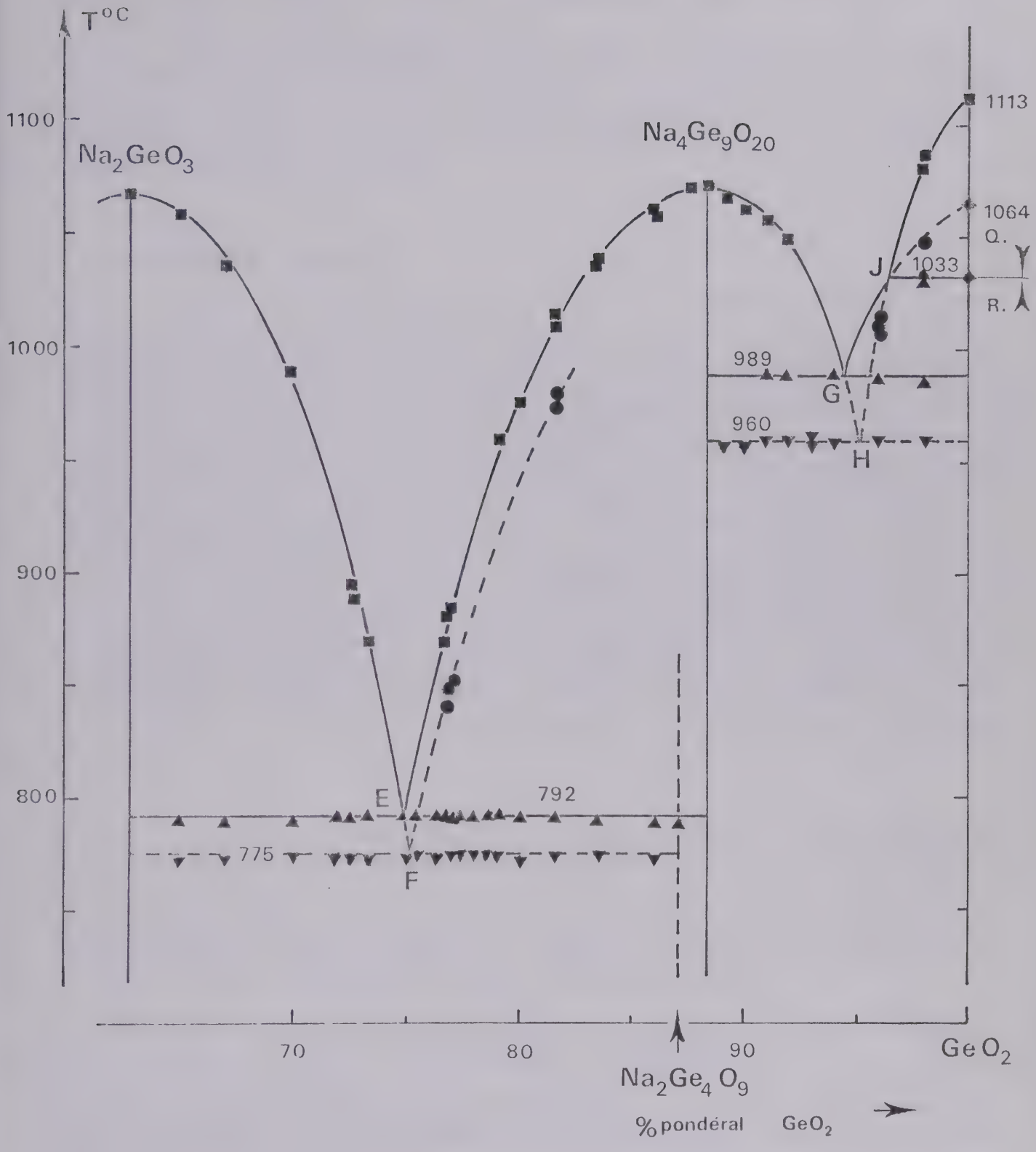

T°C
1100
1000
900
800
Na_2GeO_3
$Na_4Ge_9O_{20}$
1113
1064
Q.
J
1033
R.
989
G
960
H
E
792
775
F
70
80
90
GeO_2
$Na_2Ge_4O_9$
% pondéral GeO_2

fig III. 2

inférieure à celles de 1083°C et 1103°C, mentionnées par d'autres auteurs([50])([75]). Seule l'existence d'une forme allotropique plus stable permettrait d'expliquer cet important écart des points de fusion. Cependant, l'absence de résultat cristallographique laisse cette interprétation sans argumentation valable.

La structure de Na_2GeO_3 établie en 1954 par GINETTI([67]) a été affinée par VOLLENKLE et Coll. en 1971([76]). La maille orthorhombique présente les paramètres suivants : a = 10,85, b = 6,225, c = 4,930 Å ; son groupe d'espace est C_{2v}^{12}-Cmc 2_1. La structure décrite s'apparente à celle des pyroxènes. Ce composé est isotype du silicate de sodium correspondant.

- *le tétragermanate* $Na_2Ge_4O_9$

Dans ce travail, cette phase solide s'est manifestée à toutes les températures avec un caractère métastable ; elle se transforme de manière irréversible en ennéagermanate dibasique $Na_4Ge_9O_{20}$. Ce changement s'établit sans effet thermique décelable par A.T.D. ; ce résultat infirme les indications de WITTMANN et PAPAMANTELLOS ([77]) qui lui attribuent un phénomène exothermique important situé à 540°C. L'accident thermique décrit doit être plutôt interprété comme une dévitrification du mélange fondu. En effet, on observe souvent sur la masse issue du liquide refroidi, avec une vitesse de 300°C.h^{-1}, la présence d'un produit vitrifié. L'échauffement consécutif révèle bien alors sur les courbes d'A.T.D. un pic exothermique important situé dans le même domaine de température. Un recuit, aux environs de 500°C, sur la masse vitreuse conduit à l'apparition de l'ennéagermanate dibasique $Na_4Ge_9O_{20}$. Par contre, à partir d'un liquide de rapport molaire GeO_2/Na_2O = 4, refroidi lentement, le tétragermanate $Na_4Ge_4O_9$ cristallise spontanément comme le précise l'examen cristallographique du solide à l'ambiance ; les courbes d'échauffement enregistrées alors ne manifestent plus le signal exothermique de 540°C imputable, en conséquence, à la dévitrification. Il faut ajouter qu'une transformation solide-solide thermodynamiquement stable correspond à une absorption de chaleur et reste, en général, de faible thermicité.

Le passage du solide $Na_2Ge_4O_9$ au solide $Na_4Ge_9O_{20}$ a pu être confirmé par examen radiocristallographique effectué avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 18°C.h^{-1}. La figure III.3 montre la persistance des raies de diffraction du composé $Na_2Ge_4O_9$ jusqu'à 675°C ; ce n'est qu'au-dessus de cette température qu'apparaît le spectre caractéristique de $Na_4Ge_9O_{20}$. Il s'agit d'une transformation monotrope qui se situe nettement au-dessus de la valeur annoncée par WITTMANN([77]) :

$$\text{vers } 675°C,\ Na_2Ge_4O_9(\text{sol.}) \rightarrow Na_4Ge_9O_{20}(\text{sol.}).$$

Le tétragermanate, bien que métastable, cristallise aisément à partir du liquide ; il conduit à l'établissement d'une eutexie métastable avec le monogermanate :

$$\text{à } 775°C,\ Na_2GeO_3(\text{sol.}) + Na_2Ge_4O_9(\text{sol.}) \rightleftarrows \text{liq. F à } 75{,}2\ \%\ GeO_2.$$

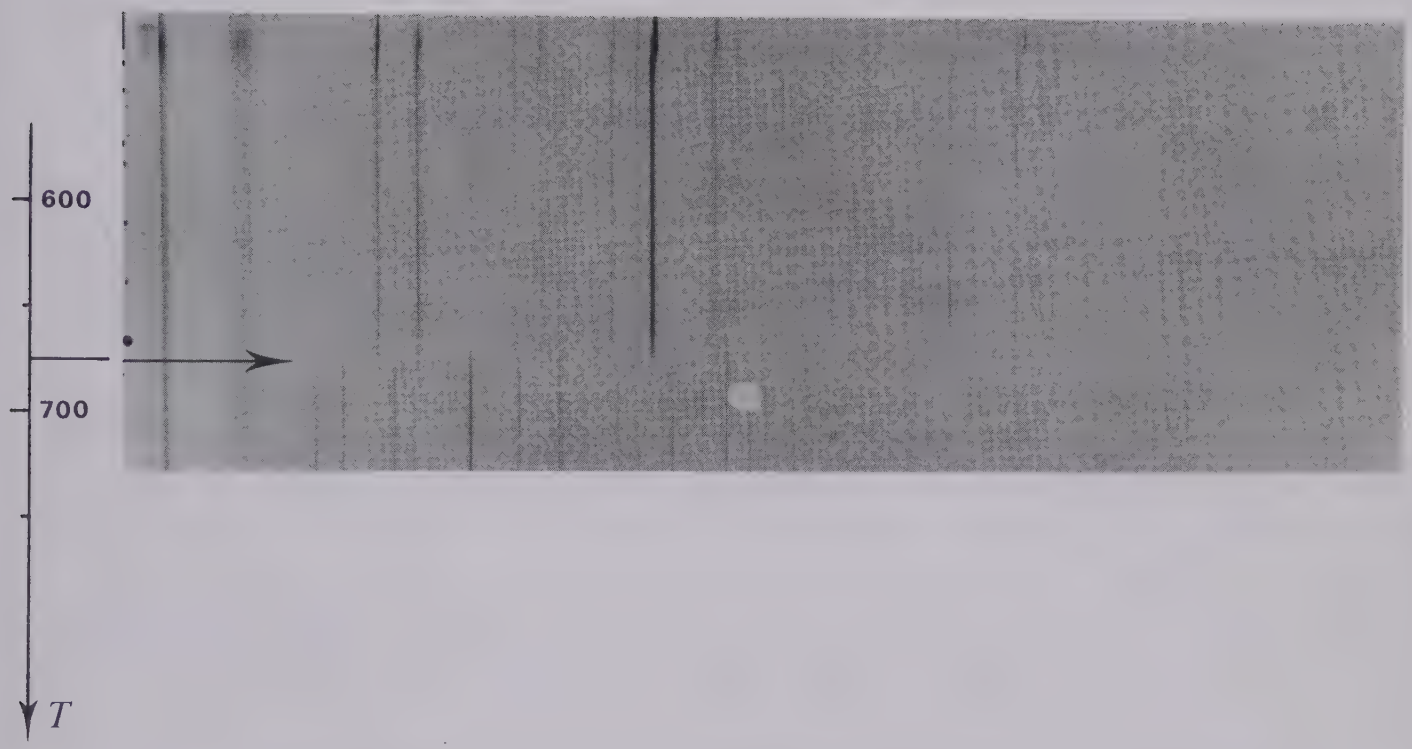


Diagramme de poudre à température croissante
(Chambre Guinier-Lenné)
Transformation solide-solide non réversible :

vers 675°C : $Na_2Ge_4O_9$ → $Na_4Ge_9O_{20}$
(hexagonale) (quadratique)

Figure III.3

Un liquidus métastable a pu être tracé en partie en relevant les phénomènes accusés par les courbes d'A.T.D. ; ces dernières sont obtenues, à l'échauffement, à partir de mélanges non recuits.

Les paramètres de la maille hexagonale du tétragermanate, établis par JOLLY et MYKLEBUST[78] sont : a = 11,335 Å et c = 9,697 Å ; le groupe d'espace est $P6_3/m$. Les distances interréticulaires observées dans ce travail sont en accord avec celles fournies par ces auteurs.

- *l'ennéagermanate dibasique 9 GeO_2.2 Na_2O ou $Na_4Ge_9O_{20}$*

Dans les équilibres entre phases condensées, le composé $Na_4Ge_9O_{20}$ constitue, avec le monogermanate Na_2GeO_3, une phase stable dans un large domaine de concentration. Sa fusion congruente se situe à 1073 ± 5°C. Cette valeur est en accord avec celle mentionnée par d'autres chercheurs[75]. Ce solide participe à l'eutexie stable suivante :

$$\text{à } 792°C,\ Na_2GeO_3(\text{sol.}) + Na_4Ge_9O_{20}(\text{sol.}) \rightleftarrows \text{liq. E à } 74{,}8\ \%\ GeO_2$$

Pour que cet invariant se manifeste, il est nécessaire de procéder à des recuits au-dessus de 650°C afin d'éviter l'établissement de l'eutexie métastable faisant intervenir le tétragermanate. En l'absence de ce traitement thermique, les deux pics endothermiques sont accusés par les courbes d'A.T.D.

La maille de l'ennéagermanate, déterminée par WHITE et Coll.[79], est quadratique, de groupe d'espace C_{4h}^6-$I4_1/a$; les paramètres sont : a = 14,98 Å, c = 7,384 Å. La structure a été établie, en 1963, par INGRI et LUNDGREN[80][81].

- *le dioxyde de germanium GeO_2*

Deux variétés cristallines de GeO_2 sont bien connues :

la variété de structure quartz α est rhomboédrique, de groupe d'espace D_3^4-$P3_12_1$ ou D_3^6-$P3_22_1$[100][101]. Dans cet arrangement cristallin, l'atome de germanium est tétracoordonné. En raison de sa solubilité dans l'eau, cependant faible (4,3 $g.l^{-1}$ à 30°C), cette forme est souvent appelée variété soluble.

. *la variété de structure rutile* est quadratique, isotype de la cassitérite SnO_2, de groupe d'espace D_{4h}^{14}-$P4_2/mnm$[1][102][103][104]. Dans cette maille, le germanium est en position octaédrique. Pratiquement insoluble dans l'eau, le solide est, à la température ordinaire, thermodynamiquement plus stable que le précédent.

Le tableau III.1 rassemble quelques grandeurs thermodynamiques et cristallographiques concernant le dioxyde de germanium.

	GeO_2 variété rutile (R)	GeO_2 variété quartz α (Q_α)	GeO_2 variété cristobalite β	GeO_2 variété quartz β (Q_β)
T°C fusion	1061 (82) 1086 (1)(85) (87) 1064 (*)	1113 (82) (*) 1116 (1)(85)(87)		
ΔH_f (K cal.mole^{-1})	10 (*)	4,1±0,5 (82) 3,84±0,7 (97)		
T°C transformation	$R \rightarrow Q_\alpha$ 1002 (84) 1007 (83) 1033 (1)(82)(*) $R \rightarrow Q_\beta$ 1049 (85)	$Q_\alpha \rightarrow Q_\beta$ 1000 (87)(85)		
ΔH_{tr} (K cal.mole^{-1})	$R \rightarrow Q_\alpha$ 5,05±0,6 (82) 5,5 ±0,2 (84) 5,10±0,26 (97)			
Capacité calorifique molaire C_p cal.deg^{-1}.mole^{-1}	15,94 + ...(99)	15,00 + ... (98)		

(*) Ce travail

Tableau III.1

	GeO_2 variété rutile (R)	GeO_2 variété quartz (Q_α)	GeO_2 variété cristobalite β	GeO_2 variété quartz β (Q_β)
Maille cristalline paramètres en Å	quadratique a = 4,3975 c = 2,8625 (103)(104)	rhomboédrique a = 4,973 c = 5,648 (100)	quadratique a = 4,99 c = 7,06 (95)	hexagonale
Groupe d'espace	D_{4h}^{14}-$P4_2/mnm$	D_3^4-$P3_12_1$	D_4^4-$P4_12_12$	

Tableau III.1 (suite)

Etudiée dès 1932 par LAUBENGAYER et MORTON([1]), la transformation cristalline :

$$GeO_2 \text{ (rutile)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} GeO_2 \text{ (quartz } \alpha) \overset{1}{\rightarrow} \text{échauffement}$$

se situe à 1033 ± 10°C. Cette énantiotropie présente une très faible cinétique en l'absence de catalyseurs.

Au cours de notre travail, les deux variétés se sont manifestées dans les équilibres liquide-solide du binaire. Elles conduisent, avec l'ennéagermanate dibasique, à l'établissement de deux eutectiques :

- le premier stable :

à 989 ± 5°C, $Na_4Ge_9O_{20}$ (sol.) + GeO_2 (rutile) $\rightleftarrows$ liq. G à 94,5 % GeO_2 ;

- le second métastable :

à 960 ± 5°C, $Na_4Ge_9O_{20}$ (sol.) + GeO_2 (quartz α) $\rightleftarrows$ liq. H à 95,2 % GeO_2.

Un recuit de quelques heures vers 950°C des mélanges favorise l'établissement de l'eutectique 989°C thermodynamiquement plus stable. Ce changement dans la nature des phases a pu être suivi par A.T.D. et examen radiocristallographique sur poudre.

L'étude thermique des mélanges de teneurs supérieures à 95 % en poids de GeO_2, a permis de dresser les branches de liquidus relatives aux deux variétés du dioxyde (fig. III.2). La branche GJ se poursuit jusqu'à la valeur de 1064°C, correspondant à la fusion métastable de la variété rutile. La branche HJ de la variété quartz métastable en dessous de 1033°C, se prolonge jusqu'à la fusion située à 1113°C. Le phénomène thermique relatif au changement de structure est toujours observé à la même température sur les mélanges riches en GeO_2. On peut donc confirmer l'établissement de la transformation, variété rutile-variété quartz α, à 1033°C.

Il faut ajouter que ce résultat interdit la formation de solutions solides ; les ions Na^+, de gros diamètre, ne peuvent occuper les sites possibles des réseaux rutiles et quartz α de GeO_2 ou encore se substituer partiellement aux ions Ge^{4+}.

III.2. ETUDE DU DIOXYDE DE GERMANIUM

L'existence pour le dioxyde de silicium de trois variétés cristallines, elles-mêmes polymorphes, à savoir : le quartz (α,β), la tridymite (α,β,γ), la cristobalite (α,β), laissait prévoir pour le dioxyde de germanium d'autres formes que les deux précédemment décrites. Aussi de nombreuses études ont-elles été menées dans cette voie ; les résultats restent cependant peu concordants. Nous essayerons de faire le point en examinant, à la lumière des travaux antérieurs, les interprétations que nous pourrons tirer de cette étude.

III.2.1. Travaux antérieurs

A) La transformation rutile-quartz α du dioxyde de germanium

La cinétique de cette énantiotropie est, comme il a été dit plus haut, grandement améliorée par l'addition de catalyseurs minéraux. LAUBENGAYER et MORTON([1]) utilisent, en particulier, le mélange eutectique KCl-LiCl (44,6 % en poids de LiCl) ; sous une atmosphère, ce changement de structure se situe à 1033 ± 10°C. NEWNS et HANKS([82]), introduisant des ions Li^+ sous la forme de cristaux de Li_2GeO_3 (0,1 % en poids), donnent une valeur identique déterminée par A.T.D. Par ailleurs, ROBBINS et LEVIN([83]), MAJUMDAR et ROY([84]), SARVER et HUMMEL([85]), fournissent des valeurs différentes se situant respectivement à 1007, 1002 et 1049°C. Plus récemment, HILL et CHANG([86]), étudiant l'influence de la pression de vapeur d'eau sur l'établissement de ces équilibres, déterminent l'existence d'un point invariant faisant intervenir les formes quartz et rutile en présence du liquide. Les coordonnées de ce point sont 1083°C et 75 atmosphères (figure III.4). Sous une atmosphère, le réarrangement structural se situe à 1007°C.

Les points de fusion des deux variétés sont :

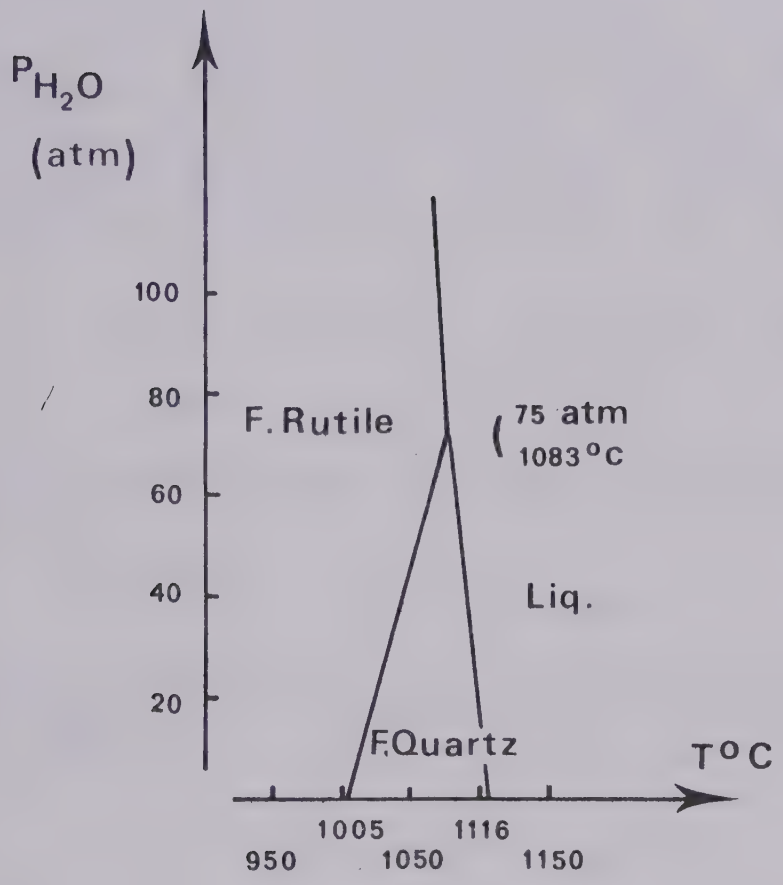
- pour la forme rutile, 1061°C([82]) ou 1086 ± 5°C([1])([85])([87]).

- pour la forme quartz, les résultats convergent mieux : 1113°C([82]) et 1116°C([1])([85])([87]).

B) Les autres variétés cristallines du dioxyde de germanium

Les formes quartz. La seule forme quartz isolée dans ce travail cristallise dans la symétrie rhomboédrique et s'identifie avec le quartz α de SiO_2. Cependant, des auteurs ont signalé l'existence d'une variété quartz β de GeO_2.

En 1956, SHAFER et ROY([88]), établissant le diagramme de phases dioxyde de silicium-dioxyde de germanium, font état d'une solution solide de type β quartz qui apparaît entre les deux dioxydes. Ces résultats sont toutefois peu convaincants puisqu'il reste difficile, d'après ces mêmes auteurs, de distinguer à l'examen des



D'après Hill et Chang (86)

fig III.4

spectres de poudre, les solutions solides de type α et β quartz. D'autre part, ces auteurs signalent que l'effet thermique dû à la transformation quartz α ⇄ quartz β s'annulerait par addition de petites quantités de GeO_2, rendant ainsi inopérant l'utilisation de l'A.T.D. Cette remarque met à jour les discussions portant sur la nature de la transformation quartz α - quartz β qualifiée de premier ou de second ordre selon les auteurs[89] à [92].

Plus récemment, SARVER et HUMMEL[85][87] étudiant, par diffraction X, l'évolution des paramètres de la forme quartz α de GeO_2 en fonction de la température, décèlent vers 1000°C de petites discontinuités qu'ils attribuent à une transition métastable : GeO_2 (α quartz) ⇄ GeO_2 (β quartz). Vérifiant, par ailleurs, l'existence d'une solution solide de type β quartz dans le diagramme binaire GeO_2-TiO_2, ces chercheurs proposent pour le dioxyde de germanium le diagramme d'état reproduit sur la figure III.5a. D'après cette étude, les solides thermodynamiquement stables seraient les formes rutile et β quartz. Ces deux variétés participeraient aux équilibres stables suivants :

à 1049°C, forme rutile ⇄ forme quartz β (courbe U.U'.)

à 1116°C, forme quartz β ⇄ liquide (courbe V.V'.)

En l'absence de la transformation allotropique, la fusion métastable du rutile serait observée :

à 1086°C, forme rutile ⇄ liquide (courbe Z.Z'.)

Cependant, la forme quartz α de GeO_2 pourrait cristalliser, mais resterait entièrement métastable ; elle se transformerait réversiblement, toujours d'après ces auteurs, en forme hexagonale :

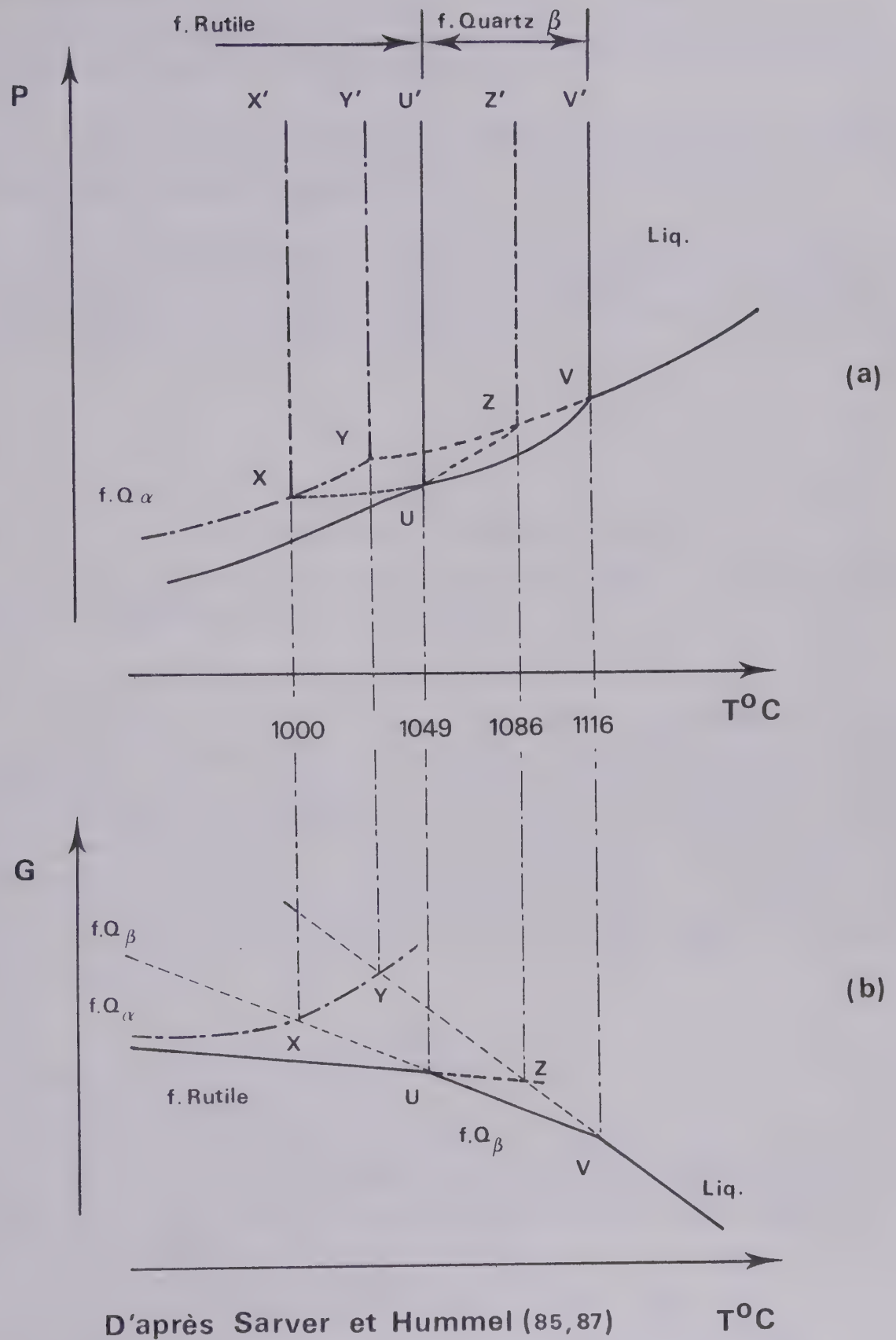
à 1000°C, forme quartz α ⇄ forme quartz β (courbe X.X')

Si ce dernier changement d'état du dioxyde de germanium montre un retard, la fusion métastable de la variété basse température pourrait avoir lieu :

vers 1025°C, forme quartz α ⇄ liquide (courbe Y.Y')

A partir de ces résultats, nous avons tracé les courbes isobares d'énergie libre de Gibbs en fonction de la température (fig. III.5b), ce qui fournit de manière schématique, mais plus explicite, les stabilités relatives attribuées par SARVER et HUMMEL aux différents solides.

Enfin, en 1966, au cours d'une nouvelle investigation réalisée par A.T.D., NEWNS et HANKS[82] infirment les conclusions des auteurs précédents et réfutent, en particulier, la participation de la forme hexagonale de GeO_2 (quartz β) aux équilibres entre phases condensées.



D'après Sarver et Hummel (85, 87)

fig III. 5

La variété cristobalite. Cette forme a été signalée par BÖHM[93] en 1968, et par HAUSER et Coll.[94] en 1970. Elle cristallise en présence de la variété quartz α :

- soit lors d'un recuit prolongé du solide vitreux vers 600°C[93],
- soit lors de la décomposition thermique du germanate zéolitique d'ammonium[94] de formule $(NH_4)_3HGe_7O_{16}.x\ H_2O$, avec x voisin de 4.

Une étude radiocristallographique sur poudre présentée par SEIFERT et Coll.[95], en 1971, fournit les paramètres de la maille quadratique : a = 4,99 Å et c = 7,06 Å avec le groupe d'espace D_4^4-$P4_12_12$.

Notons que la variété cristobalite basse température de la silice isotype de la précédente, conduit aux paramètres : a = 4,9733 Å et c = 6,9262 Å. Quant à la variété de SiO_2, stable au-dessus de 300°C, elle est cubique avec un paramètre de 7,16 Å ; le groupe d'espace est : O_h^7-Fd3m.

III.2.2. Etude des variétés cristallines

Nous essayerons, dans cette partie, d'associer nos résultats à cette étude riche en interprétations peu convergentes.

a. La transformation rutile ⇄ quartz α

Les courbes d'A.T.D. révèlent nettement cette énantiotropie à 1033 ± 5°C. La cinétique de la transformation, catalysée par l'introduction d'ions Na^+ dans un échantillon de rutile, est suffisante pour que l'invariant se manifeste sur les courbes pour des vitesses de chauffe de l'ordre de 300°C.h^{-1}. La nature de la variété haute température a pu être contrôlée par cristallographie après une trempe brutale de l'échantillon préalablement porté aux environ de 1040°C. Il faut noter que l'addition d'ions Li^+ améliore également la cinétique du passage d'un arrangement cristallin à l'autre mais perturbe, par la formation de solutions solides, la température de l'énantiotropie (voir Ch. IV.2).

b. La fusion métastable de la forme rutile

1. Etude expérimentale

Les essais ont été suivis par A.T.D. sur des échantillons de forme rutile obtenus à partir du produit commercial traité par la méthode hydrothermale (Ch. I). En l'absence de catalyseurs, la variété rutile de GeO_2 peut être conduite à la fusion ; les résultats donnent :

$$GeO_2 \text{ (rutile)} \rightleftarrows \text{liquide} \qquad T = 1064 \pm 5°C$$

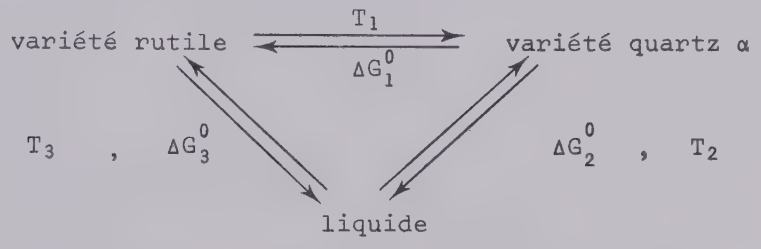
Cette température est proche de celle indiquée par NEWNS et HANKS[82] mais reste différente des valeurs fournies par ailleurs[1][85][87].

L'enthalpie de la fusion (métastable) a pu être mesurée en comparant la surface des pics fournis par les courbes d'A.T.D. à l'aire des signaux correspondant à la fusion de K_2SO_4. Cette dernière a lieu à 1069°C avec une chaleur latente $L_f = 8,8 \pm 0,2$ Kcal.mole^{-1} (96). L'examen d'un certain nombre de courbes donne :

$$GeO_2 \text{ (rutile)} \rightleftarrows \text{liquide} \qquad \Delta H_f = 10 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

2. Calcul du point de fusion

Afin de contrôler cette valeur expérimentale, nous avons abordé un calcul thermodynamique à partir des grandeurs fournies par la bibliographie. On peut imaginer, pour le dioxyde de germanium, la cycle isobare (1 atm.) de changements d'état suivants :



A la fusion de la variété rutile qui s'établit à la température T_3, on peut écrire :

$$\Delta G_3^0 = 0$$

et

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$$

Le calcul des variations d'enthalpies libres ΔG_1^0 et ΔG_2^0 à partir des valeurs connues permet de déterminer les grandeurs :

T_3 : température de fusion de la forme rutile

ΔH_f^0 : variation d'enthalpie à la fusion ou chaleur latente.

Partons de la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_p\right] = -\frac{H}{T^2} \qquad [1],$$

sous la forme intégrale générale, il vient :

$$\frac{G}{T} = -\int \frac{H}{T^2}\, dT \qquad [2].$$

Cette expression se résoud en prenant en considération la relation liant l'enthalpie H et la capacité calorifique molaire C_p, à savoir :

$$H = K + \int C_p \, dT \qquad [3],$$

en portant dans l'équation [2], il vient :

$$G = - T \int \frac{1}{T^2} \left[K + \int C_p \, dT \right] dT \qquad [4],$$

ou

$$G = f(T) + kT + K \qquad [5].$$

Dans cette dernière relation, les constantes d'intégration K et k sont déterminées par la connaissance de G et H à une température donnée.

Données thermodynamiques

- *Températures des changements d'état*

. rutile - quartz ([82]) , $T_1 = (1033 + 273{,}15)$ K

. quartz - liquide (ce travail), $T_2 = (1113 + 273{,}15)$ K

- *Enthalpies des changements d'état*

. rutile - quartz ([82])([97]) $\Delta H_1 = 5{,}10 \pm 0{,}24$ Kcal.mole^{-1}

. quartz - liquide ([97]) $\Delta H_2 = 3{,}84 \pm 0{,}7$ Kcal.mole^{-1}

- *Capacités calorifiques molaires des phases*

. quartz ([98]) : entre 298 K et 1350 K.

$C_p = 15{,}00 + 2{,}86.10^{-3} T - 3{,}02.10^5 T^{-2}$ cal.deg^{-1} mole^{-1}

. rutile ([99]) : entre 298 K et 1300 K.

$C_p = 15{,}94 + 2{,}77.10^{-3} T - 4{,}25.10^5 T^{-2}$ cal.deg^{-1} mole^{-1}

. liquide ([98])

$C_p = 15{,}68 + 2{,}38.10^{-3} T - 3{,}40.10^5 T^{-2}$ cal.deg^{-1} mole^{-1}.

Calcul des enthalpies libres des changements d'état

A partir de ces données, il vient pour :

- le passage rutile - quartz,

$$\Delta G_1^0 = 6320,2 + 0,94\ T\ Ln\ T - 11,49\ T - 45.10^{-6}T^2 - 0,615.10^5\ T^{-1}$$

- le passage quartz - liquide,

$$\Delta G_2^0 = 3331,15 - 0,68\ T\ Ln\ T + 2,174\ T + 0,24.10^{-3}T^2 + 0,19.10^5\ T^{-1}$$

d'où l'on peut tirer :

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0,$$

$$\Delta G_3^0 = 9,651,35 + 0,26\ T\ Ln\ T - 9,32\ T + 195.10^{-6}T^2 - 0,425.10^5\ T^{-1}$$

L'enthalpie libre de fusion de la forme rutile s'annule pour :

$$T_3 = 1338\ K, \text{soit } 1065°C,$$

cette valeur est voisine de celle obtenue expérimentalement.

L'enthalpie de fusion de la variété rutile est obtenue à partir de l'expression [1]. Cela conduit à :

$$\Delta H_f = 8,9\ \ Kcal.mole^{-1}.$$

c. Sur une nouvelle variété du dioxyde de germanium

Lors de la recherche de la variété hexagonale quartz mentionnée par SARVER et HUMMEL ([85]), la trempe d'un échantillon porté jusqu'à la fusion a fourni un spectre de diffraction X nouveau. Les distances réticulaires observées (tableau III.2) ne correspondent à aucune des variétés mentionnées par ailleurs. Cette variété, métastable à la température ambiante, se transforme de manière irréversible en forme rutile entre 900 et 960°C. Le cliché réalisé sur chambre Guinier-Lenné montre l'évolution des spectres de diffraction (figure III.6) à l'échauffement.

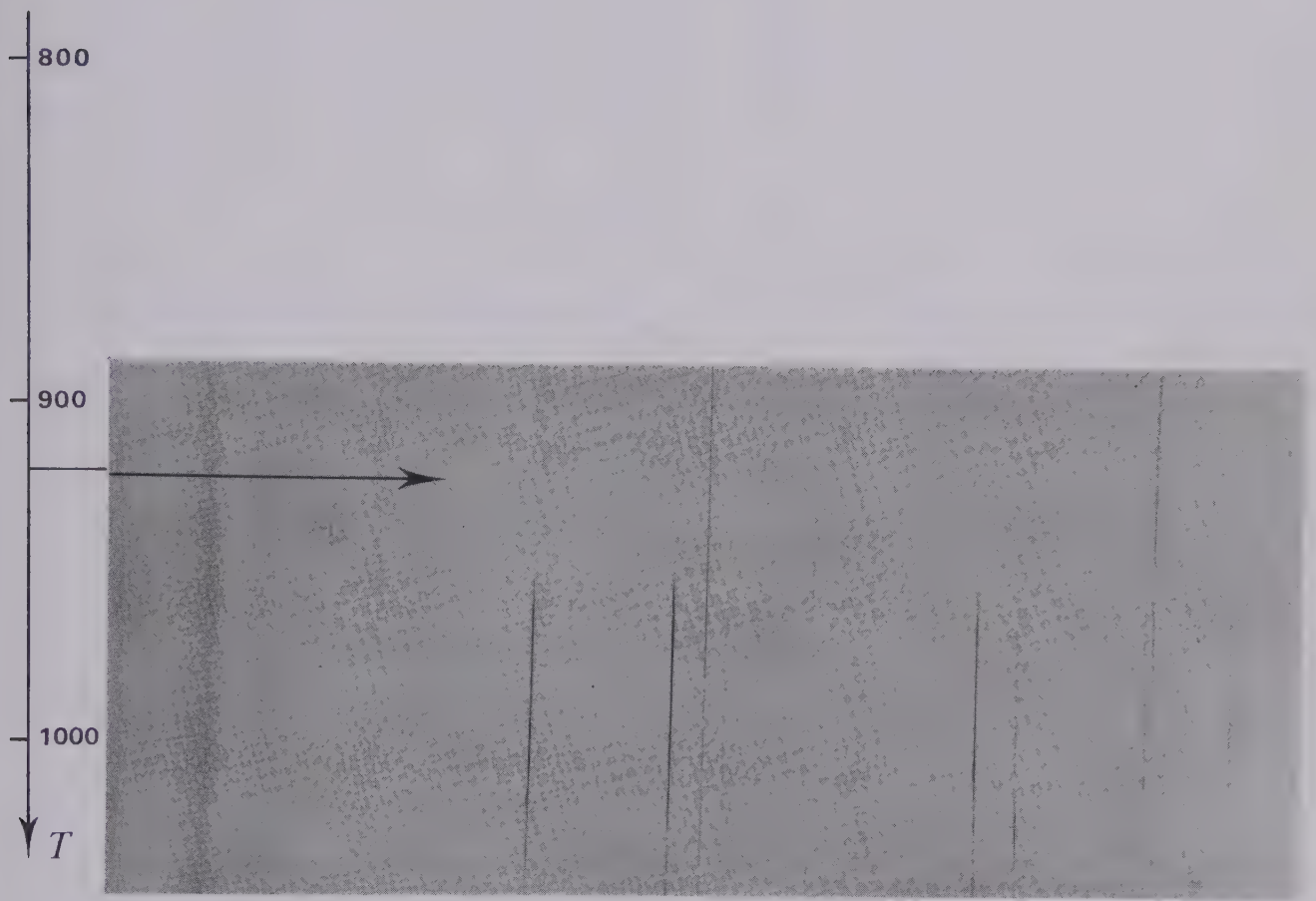


Diagramme de poudre à température croissante
(Chambre Guinier-Lenné)
Transformation cristalline non réversible
du dioxyde de germanium

vers 920°C : variété (inconnue) → variété (type rutile)

Figure III.6

$d_{observée}$	I/I_o
6,00	f
4,67	m
4,14	f
3,96	f
3,94	m
3,68	m
3,28	f
3,03	m
2,87	F
2,526	f
2,450	m
2,336	f
2,317	f
2,294	tf
2,279	tf
2,250	tf
2,015	tf
1,867	tf
1,807	tf
1,717	f
1,645	tf
1,634	tf
1,576	tf
1,495	f

Tableau III.2
Diagramme de poudre de GeO_2
(forme haute température)

III.3. LA ZONE RICHE EN OXYDE DE SODIUM

Le caractère agressif des mélanges présentant des concentrations pondérales inférieures à 40 % en GeO_2 a rapidement limité les investigations thermiques et radiocristallographiques. Le contrôle de l'atmosphère (argon U purifié) n'a pas évité l'attaque des creusets de platine, des couples thermoélectriques et de la grille porte-échantillon de la chambre Guinier-Lenné ; les isolants des capteurs de température en alumine frittée sont également détériorés par le liquide qui s'échappe des creusets aux températures élevées (phénomène de grimpage).

L'étude du système binaire n'a donc porté que sur des mixtes de teneurs supérieures à 40 %. Des essais réalisés sur certains mélanges riches en Na_2O se sont soldés par des résultats inexploitables. Deux espèces cristallisées ont été mises en évidence :

- le digermanate tribasique $2\ GeO_2.3\ Na_2O$ ou $Na_6Ge_2O_7$,
- l'orthogermanate $GeO_2.2\ Na_2O$ ou Na_4GeO_4.

III.3.1. Le germanate Na_4GeO_4

Deux variétés allotropiques ont été isolées :

- *la forme β basse température*

Pour un rapport molaire Na_2O/GeO_2 voisin de 2, les mélanges réalisés à partir de l'oxyde de sodium et du monogermanate montrent sur les premières courbes d'A.T.D. conduites à l'échauffement un phénomène exothermique vers 300°C, correspondant à une réaction entre constituants. Le spectre de diffraction du produit ramené à la température ambiante montre des distances réticulaires identiques à celles attribuées au composé hydraté : $2\ GeO_2.3\ Na_2O.11\ H_2O$ signalé avec une symétrie orthorhombique([71]). Dans le chapitre II, nous avons fait des remarques quant à la formulation de cette espèce qui s'écrirait plutôt $Na_3HGeO_4.5\ H_2O$, ceci de manière à mettre en évidence le motif GeO_4. Les molécules d'eau interviennent sans doute pour stabiliser l'ion hydrogénogermanate. Le tableau III.3 confirme les similitudes des diagrammes de poudre donnés pour $Na_3HAO_4.5\ H_2O$ (avec A^{IV} = Ge, Si) et pour l'orthogermanate anhydre $Na_4GeO_4(\beta)$.

- *la forme α haute température*

Cette variété a été isolée par recuit vers 750°C de mélanges de rapport voisin de la stoechiométrie suivi d'une trempe. Ces traitements sont effectués en tube scellé en or, métal qui résiste bien dans ces domaines de température. Le diagramme de poudre obtenu est superposable à celui fourni pour le titanate Na_4TiO_4

$Na_3HSiO_4.5\ H_2O$ (71)			$Na_3HGeO_4.5\ H_2O$ (*)			Na_4GeO_4 (β) (*)	
d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o
6,82	F	111	6,88	TF	111	6,90	TF
			6,55	ttf	002		
			5,95	m	200	5,95	tf
5,65	ttf	102	5,74	f	102	5,75	tf
5,47	ttf	020	5,52	ttf	020		
			5,24	tf	210		
5,02	m	021	5,10	TF	021	5,10	TF
			4,87	ttf	211		
4,627	m	121	4,68	m	121	4,69	tf
			4,22	ttf	022		
3,824	mF	221	3,87	F	221	3,88	TF
			3,853	f	113		
			3,598	m	311	3,594	tf
3,402	ttf	222	3,450	ttf	222	3,434	ttf
			3,406	mF	302	3,398	tf
3,237	mF	004	3,282	mf	004	3,278	mf
3,209	m	312	3,252	mF	312	3,246	mf
			3,141	tf	014		
3,060	mF	132	3,106	mF	132	3,102	mF
			2,985	f	400	2,971	f
			2,900	tf	322		
2,847	m	410	2,882	F	410	2,873	mF
2,840	m	204	2,846	f	204		
2,791	f	232	2,833	f	232	2,829	ttf
2,773	f	024	2,820	tf	024	2,807	ttf
			2,774	mF	214	2,765	tf
2,728	f	040	2,752	mF	040	2,740	f

(*) Ce travail

Tableau III.3

préparé au laboratoire par MAYER([105]) et se trouve très voisin de celui établi par BARKER et WOOD([106]). Par examen radiocristallographique sur poudre, ces derniers auteurs attribuent au titanate une maille orthorhombique et indiquent que ce composé fait partie de la série isostructurale Na_4BO_4 (avec B^{IV} = Sn, Pb, Cr, V). Le tableau III.4 fait état des analogies des distances réticulaires entre Na_4TiO_4 et Na_4GeO_4 (α).

La cinétique de la transformation entre les formes basse et haute semble très faible et de ce fait la température n'a pu être repérée sur les courbes d'A.T.D. Un recuit aux environs de 610°C d'un mélange à 53 % en GeO_2 a permis de déceler, après trempe, les raies de diffraction de la variété α orthorhombique de Na_4GeO_4. On peut donc situer le changement de structure cristalline vers 600°C :

$$600 \pm 20°C, \quad \underset{\text{orthorhombique}}{Na_4GeO_4\ (\beta)} \rightleftarrows \underset{\text{orthorhombique}}{Na_4GeO_4\ (\alpha)}$$

La forme haute température de l'orthogermanate donne lieu, vers 1060°C, à une fusion en limite de congruence. Les accidents thermiques repérés sur les courbes d'A.T.D., pour des mélanges de teneurs comprises entre 40 et 46 % pondéral en GeO_2, confirment l'existence d'un équilibre invariant à cette température. L'exploitation des résultats pour des mélanges plus riches en Na_2O devient impossible pour des concentrations inférieures à 40 % pondéral. Aussi la nature des phases participant à cet invariant reste hypothétique. On peut toutefois concevoir :

- l'établissement d'un équilibre eutectique entre Na_2O et l'orthogermanate Na_4GeO_4 (forme α). Cependant l'extrapolation de la branche de liquidus relative à l'oxyde avec une pente voisine de celle observée dans le binaire Na_2O-Na_2CO_3 par PAPIN([107]) ne permet pas de retenir cette première interprétation.

- la formation d'une zone de démixtion à l'état liquide. En général, les liquides issus des mélanges riches en oxyde alcalin donnent rarement lieu à une non-miscibilité ; de tels phénomènes apparaissent dans des binaires faisant intervenir des oxydes des non-métaux comme B_2O_3, SiO_2 et GeO_2, mais dans des domaines de concentration voisins de ces derniers constituants. Un équilibre monotectique est donc peu probable.

- l'intervention d'un germanate alcalin riche en Na_2O. Un composé de formule M_8GeO_6 se manifeste dans le cas du lithium (Ch. IV). Des examens radiocristallographiques n'ont cependant pas permis d'étayer cette dernière hypothèse qui semble être la plus plausible.

L'orthogermanate Na_4GeO_4 intervient dans la formation de l'équilibre eutectique suivant :

$$\text{à } 930 \pm 5°C,\ Na_4GeO_4\ (\text{sol. } \alpha) + Na_2GeO_3(\text{sol.}) \rightleftarrows \text{liq. K } 50\ \%\ GeO_2$$

La composition du liquide K est donnée par la calorimétrie de l'invariant et par extrapolation des courbes de liquidus relatives aux deux solides.

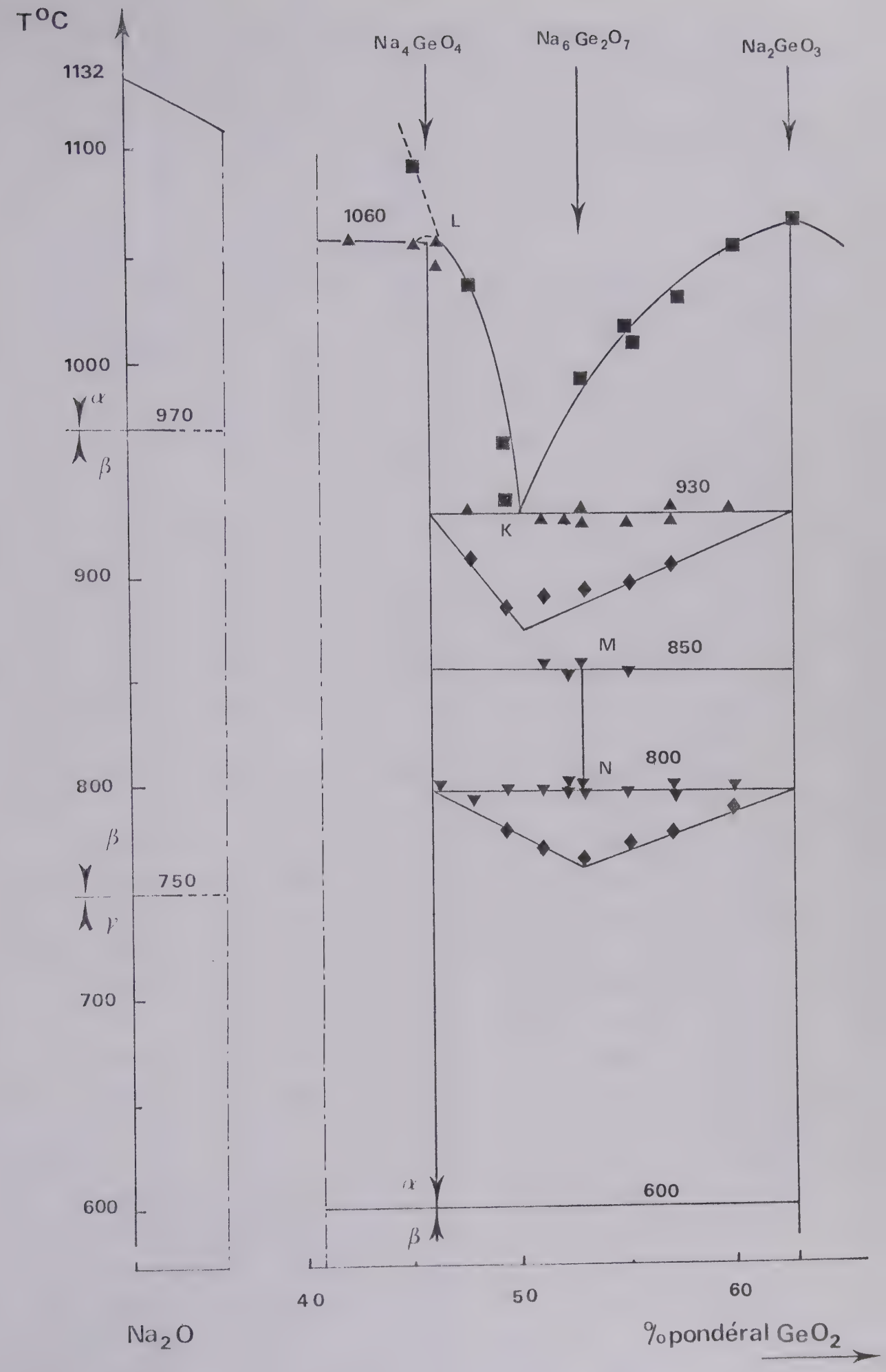

T°C
1132
1100
1000
970
α
β
900
800
β
750
γ
700
600
Na2O
Na4GeO4
Na6Ge2O7
Na2GeO3
1060
L
930
K
M
850
N
800
α
600
β
40
50
60
%pondéral GeO2

fig III. 7

Na_4TiO_4 (106)			Na_4TiO_4 (105)		Na_4GeO_4 (α)(*)	
d	hkl	I/I_o	d	I/I_o	d	I/I_o
			8,26	f		
			5,90	tf		
5,33	210	20	5,35	m		
5,030	121	40	5,05	F	5,02	mF
			4,60	mF	4,60	mF
4,561	012	40	4,55	mF	4,56	m
4,416	220	40	4,43	mF	4,41	m
4,110	031	10	4,12	f	4,11	mF
3,873	131	45	3,88	F	3,88	mF
					3,76	ttf
3,596	301	45	3,61	F	3,61	mf
3,310	032	10	3,32	f	3,32	ttf
3,212	041	20	3,22	f		
3,184	132	20	3,19	f		
3,144	013	20	3,15	f	3,135	F
2,963	312	10				
					2,866	ttf
2,770	213	45	2,78	m	2,837	ttf
			2,745	f	2,756	m
2,704	142	80	2,710	F	2,712	m
2,670	420	100	2,675	TF	2,661	F
2,598	223	10	2,600	f		
2,555	340	10	2,565	f		
2,514	332	10	2,526	f	2,506	mF
2,474	341	10	2,476	f	2,472	ttf
2,384	014	90	2,387	TF	2,396	mF
2,345	043	100	2,351	TF	2,342	mF
			2,336	f		
			2,296	f		
2,268	060	90	2,271	TF	2,274	m
2,252	501	45	2,252	m	2,249	m
1,176	333	20	2,182	m	2,184	f
2,113	260	10	2,120	mf	2,113	tf
			2,102	tf		
2,059	423	5	2,065	tf	2,052	tf

(*) ... manuel

Dans la représentation des équilibres (fig. III.7), nous avons donné les températures des changements d'état fournies par PAPIN([107]) pour l'oxyde Na_2O .

III.3.2. Le germanate $Na_6Ge_2O_7$

Le refroidissement des liquides de compositions pondérales comprises entre 46 et 62 % en GeO_2, conduit uniquement à l'établissement de l'équilibre eutectique situé à 930°C. Cependant, l'examen des courbes d'A.T.D. conduites à l'échauffement sur des mélanges situés dans le même domaine de concentration met en évidence deux phénomènes thermiques invariants :

- l'un situé à 800°C et interprété comme un équilibre eutectoïde,

$$\text{à } 800 \pm 5°C,\ Na_4GeO_4 \text{ (sol. } \alpha) + Na_2GeO_3 \text{ (sol.)} \rightleftarrows Na_6Ge_2O_7 \text{ (sol.)}$$

La calorimétrie de cet invariant montre en effet un maximum net pour le rapport molaire $Na_2O/GeO_2 = 3/2$.

- le second accident endothermique enregistré à 850°C est bien accusé par les courbes d'A.T.D., mais l'établissement du graphique de Tammann reste imprécis. Des examens radiocristallographiques sur des mélanges recuits entre 800 et 850°C, en tube scellé, puis soumis à une trempe, conduisent au diagramme de poudres (tableau III.5). Ils permettent décrire l'invariant péritectoïde suivant :

$$\text{à } 850 \pm 10°C,\ Na_6Ge_2O_7 \text{ (sol.)} \rightleftarrows Na_4GeO_4 \text{ (sol.}\alpha) + Na_2GeO_3 \text{ (sol.)}$$

L'existence du composé $Na_6Ge_2O_7$ est à rapprocher de celle du silicate $Na_6Si_2O_7$ mis en évidence par d'ANS et LÖFFLER([108]).

Les phénomènes invariants observés dans le binaire Na_2O-GeO_2 sont rassemblés dans le tableau III.6.

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
6,06	mf	2,851	f
4,92	m	2,688	F
4,87	m	2,634	f
4,33	m	2,516	F
4,24	f	2,345	ttf
3,85	m	2,277	mF
3,814	m	2,210	f
3,477	f	2,162	ttf
3,293	f	2,125	ttf
3,241	ttf	1,928	tf
3,035	f	1,848	f
3,025	f	1,821	m
2,961	f	1,751	tf

Tableau III.5

Diagramme de poudre de $Na_6Ge_2O_7$

Nature de l'équilibre	T°C	Phases en présence (→ échauffement)
Transformation allotropique	1 033	GeO_2(rutile) + liq. J 96,5 % GeO_2 ⇄ GeO_2 (quartz α)
Eutexie	989	$Na_4Ge_9O_{20}$ (sol.) + GeO_2 (rutile) ⇄ liq. G 94,5 % GeO_2
Eutexie métastable	960	$Na_4Ge_9O_{20}$ (sol.) + GeO_2 (quartz α) ⇄ liq. H 95,2 % GeO_2
Eutexie	792	Na_2GeO_3 (sol.) + $Na_4Ge_9O_{20}$ (sol.) ⇄ liq. E 74,8 % GeO_2
Eutexie métastable	775	Na_2GeO_3 (sol.) + $Na_2Ge_4O_9$ (sol.) ⇄ liq. F 75,2 % GeO_2
Eutexie	930	Na_4GeO_4 (sol. α) + Na_2GeO_3 (sol.) ⇄ liq. K 50 % GeO_2
Eutectoïde	800	Na_4GeO_4 (sol. α) + Na_2GeO_3 (sol.) ⇄ $Na_6Ge_2O_7$ (sol.)
Péritectoïde	850	$Na_6Ge_2O_7$ (sol.) ⇄ Na_4GeO_4(sol.α)+Na_2GeO_3(sol.)
Transformation	600	Na_4GeO_4 (sol. β) ⇄ Na_4GeO_4 (sol. α)

Tableau III.6

CHAPITRE IV.

Le binaire

oxyde de lithium-dioxyde de germanium.

Différents composés oxygénés du germanium et du lithium ont été mis en évidence lors de l'établissement des équilibres entre phases condensées ou bien isolés en vue d'études cristallographiques.

IV.1. LES TRAVAUX ANTERIEURS

Nous examinerons tout d'abord les phases dont les stabilités thermiques ont été précisées dans le binaire Li_2O-GeO_2. Cette étude, ébauchée par SCHARWZ[73] en 1929, reprise par BUDNIKOV et TRESVYASKII[109] en 1954, a été réexaminée par MURTHY et IP[110] en 1964. Les conclusions de ces auteurs diffèrent notablement comme le montrent les diagrammes d'équilibres donnés sur la figure IV.1. Les germanates de lithium identifiés sont :

- *l'heptagermanate : 7 GeO_2.Li_2O ou $Li_2Ge_7O_{15}$*

Signalé uniquement par MURTHY et IP [110], il présente une fusion congruente à 1033 ± 5°C.

Le cristal a été étudié par VOLLENKLE et Coll.[111] ; il présente une symétrie orthorhombique avec les paramètres : a = 7,36 Å, b = 16,76 Å, c = 9,69 Å ; le groupe d'espace est Pbcn-D_{2h}^{14}. Le composé correspond alors à la formulation : $Li_2[Ge(Ge_2O_5)_3]$.

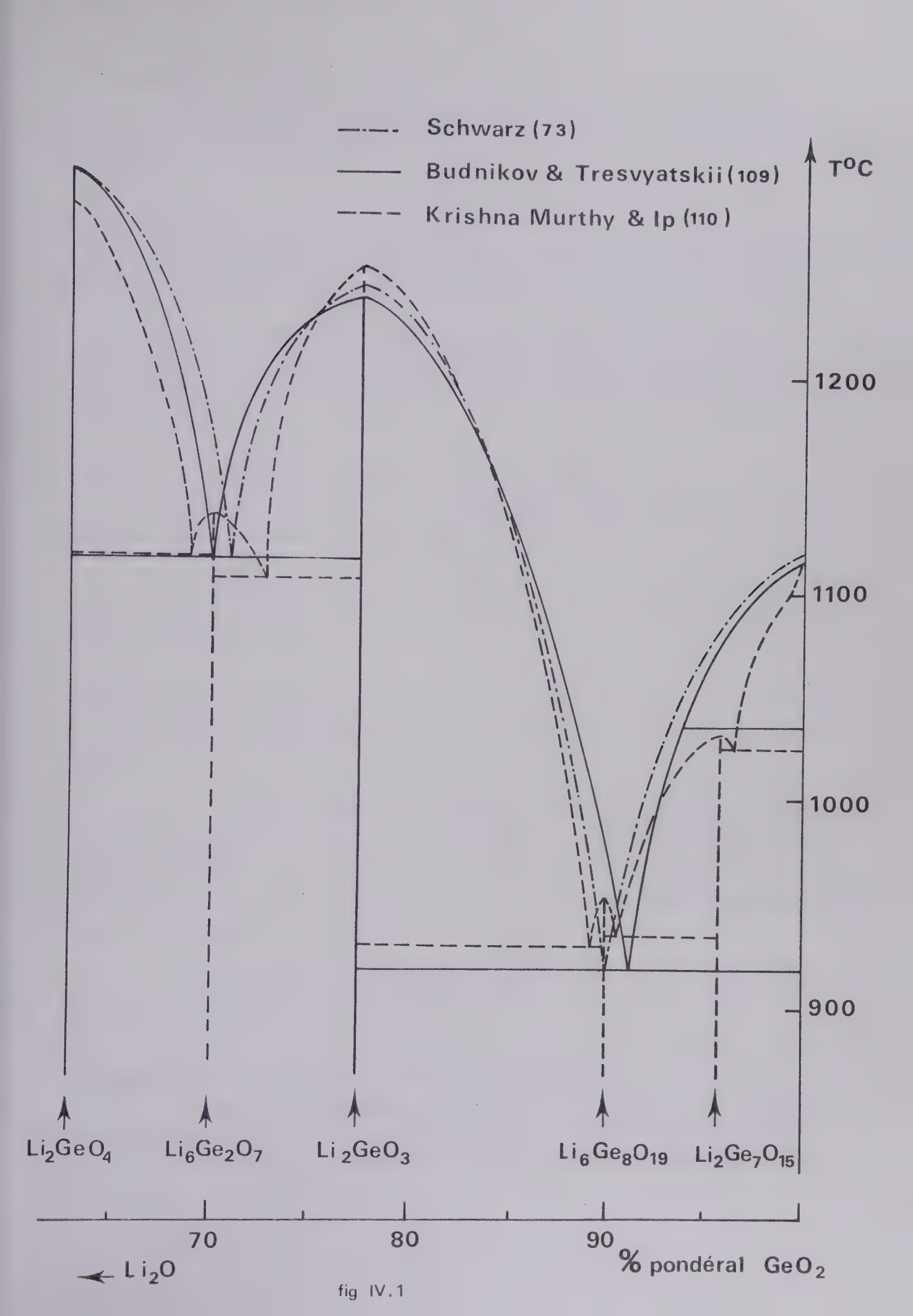

Schwarz (73)
Budnikov & Tresvyatskii (109)
Krishna Murthy & Ip (110)
T°C
1200
1100
1000
900
Li_2GeO_4
$Li_6Ge_2O_7$
Li_2GeO_3
$Li_6Ge_8O_{19}$
$Li_2Ge_7O_{15}$
70
80
90
← Li_2O
% pondéral GeO_2

fig IV.1

- *l'octogermanate tribasique : 8 GeO_2.3 Li_2O ou $Li_6Ge_8O_{19}$*

Formé à partir d'un liquide, il montre une branche de liquidus peu étendue d'après le travail de MURTHY et IP (110). Son existence a été toutefois contestée par WITTMANN et MODERN (112).

- *le monogermanate : $GeO_2.Li_2O$ ou Li_2GeO_3*

Il participe aux équilibres dans un large domaine de concentration avec une fusion congruente située à 1239°C (73), 1237 ± 3°C (109) ou 1245 ± 15°C (110).

Le cristal orthorhombique (113) présente les paramètres suivants : a = 9,630 Å, b = 5,465 Å, c = 4,850 Å ; le groupe d'espace est $Cmc2_1$ - C_{2v}^{12}. Une étude structurale due à VOLLENKLE et WITTAMNN (114) conduit à une isotypie avec le composé homologue Na_2GeO_3.

- *le digermanate tribasique : 2 GeO_2. 3 Li_2O ou $Li_6Ge_2O_7$*

MURTHY et IP (110) font intervenir cette espèce dans le diagramme des équilibres, avec une fusion congruente vers 1125 ± 15°C.

La maille a été décrite par WITTMANN et MODERN (112) avec une symétrie monoclinique de paramètres : a = 8,05 Å, b = 5,32 Å, c = 14,18 Å et β = 92,5°, de groupe d'espace C_{2h}^5 - $P2_1/c$.

- *le monogermanate dibasique : GeO_2. 2 Li_2O ou Li_4GeO_4*

Il est mentionné avec une fusion congruente aux environs de 1280°C (73), (109)(110).

VOLLENKLE et WITTMANN (115) fournissent les paramètres de la maille orthorhombique : a = 7,76 Å, b = 6,05 Å, c = 7,36 Å et le groupe d'espace Bmmb - D_{2h}^{17}. MODERN et WITTMANN (116) concluent, dans un premier temps, à une isotypie avec Li_4SiO_4 ; dans des travaux plus récents, la même équipe de chercheurs (117) réfute ces conclusions. Une autre variété cristalline stable aux températures élevées a été signalée par GRATZER et coll. (118).

Indépendamment des germanates examinés ci-dessus, les solides suivants ont fait l'objet d'études structurales :

- *l'ennéagermanate dibasique : 9 GeO_2.2 Li_2O ou $Li_4Ge_9O_{20}$*

Signalé pour la première fois en 1965 par WITTMANN (112), ce composé a été étudié par VOLLENKLE (119). La symétrie est monoclinique avec les paramètres : a = 12,43 Å, b = 8,00 Å, c = 7,49 Å et β = 91,0° ; le groupe d'espace est C_2^3 - C2.

- *le tétragermanate : 4 $GeO_2.Li_2O$ ou $Li_2Ge_4O_9$*

Il serait obtenu à partir d'un mélange de Li_2CO_3 et de GeO_2 en proportions convenables ([112]). Les cristaux isolés appartiennent à la symétrie orthorhombique avec les paramètres : a = 9,30 Å, b = 4,66 Å, c = 15,89 Å et le groupe d'espace D_{2h}^{8} - Pcca.

Rappelons que le composé du sodium de même formule (Chap. III), bien que thermodynamiquement métastable, peut cristalliser dans un large domaine de concentration à partir du liquide et que sa maille cristalline est hexagonale.

- *le digermanate 2 $GeO_2.Li_2O$ ou $Li_2Ge_2O_5$*

Il se formerait par recuit à partir d'un verre de composition convenable ([116])([120]). Sa symétrie est monoclinique avec : a = 5,99 Å, b = 15,19 Å, c = 4,97 Å et β = 90,0°, le groupe d'espace est C_s^4-Cc.

Ajoutons que le composé $Na_2Ge_2O_5$ n'a pas été identifié.

IV.2. LES EQUILIBRES ENTRE PHASES CONDENSEES

Cette étude sera présentée en deux parties. Les remarques mentionnées à propos du binaire précédent s'appliquent également à l'étude des mélanges entre l'oxyde de lithium et le dioxyde de germanium.

Les mixtes sont réalisés soit par voie ignée à partir du carbonate ([48]) ou d'oxyde de lithium préparé au laboratoire et de dioxyde de germanium commercial, soit encore à partir des espèces isolées lors de l'étude du ternaire faisant intervenir l'eau (Chap. II).

IV.2.1. La zone riche en dioxyde de germanium

Dès que les mélanges présentent des concentrations supérieures à 80 moles % en GeO_2, les liquides forment, lors du refroidissement, des produits vitreux. Des recuits variables en température et en durée sont indispensables pour conduire à la cristallisation et faire éventuellement apparaître des solides thermodynamiquement plus stables.

Dans cette zone du binaire, en plus du dioxyde de germanium dimorphe, deux germanates participent aux équilibres. D'autres espèces ont pu être isolées mais

elles semblent entièrement métastables ; à l'échauffement, elles se décomposent de manière irréversible. Les équilibres sont représentés sur la figure IV.2, les compositions sont exprimées en pourcentage pondéral.

- *le dioxyde de germanium* GeO_2

La variété stable issue de la cristallisation du liquide correspond à la forme quartz α (voir Chap. III.2). La fusion se situe à 1113°C. La branche de liquidus montre un point d'inflexion qui peut être dû à la formation d'une zone de non miscibilité à l'état liquide.

La transformation forme rutile-forme quartz du dioxyde de germanium se situe vers 1033°C pour le constituant pur. Les mélanges à 99,5 % en poids accusent un phénomène endothermique net mais situé à une température légèrement supérieure (1038°C) ; pour des teneurs voisines de 99 % en GeO_2, la température de l'invariant s'élève à 1042°C. Ces mesures, réalisées dans des conditions opératoires identiques, laissent donc supposer la formation de solutions solides limitées pour les variétés quartz α et rutile de GeO_2. Cette observation conduit à la représentation des équilibres fournis sur la figure IV.3. Ceci peut expliquer, en partie du moins, les fluctuations observées sur les températures de transformations allotropiques du dioxyde de germanium fournies par les auteurs qui utilisent le cation lithium pour catalyser le changement de structure (Chap. III.2).

L'examen des rayons ioniques pour la coordinence six du germanium ($r\ Ge^{4+}$ = 0,53 Å), du lithium ($r\ Li^{+}$ = 0,65 Å) et du sodium ($r\ Na^{+}$ = 0,95 Å) permet de supposer une substitution partielle $Ge^{4+} \rightleftarrows 4\ Li^{+}$ dans le réseau. Le cation sodium, plus gros, ne rend pas possible ce remplacement ; en effet, l'étude du binaire Na_2O-GeO_2 ne révèle pas d'évolution dans la température de transformation cristalline du dioxyde de germanium.

Le schéma donné figure IV.3 implique donc un invariant péritectique qui conduit à l'équilibre suivant :

$$\text{à } 1042°C,\ \underset{\text{(rutile)}}{\text{sol.sol. } GeO_2} \rightleftarrows \underset{\text{(quartz α)}}{\text{sol.sol. } GeO_2} + \text{liq. G (96,7 \% } GeO_2).$$

La substitution serait donc plus importante dans la forme rutile que dans la forme quartz α de GeO_2 ; elle reste, cependant, de valeur peu élevée. Seule une étude structurale de ces solutions solides permettrait de conclure et de préciser les types de sites occupés par les cations Li^{+} dans les deux réseaux cristallins du dioxyde GeO_2.

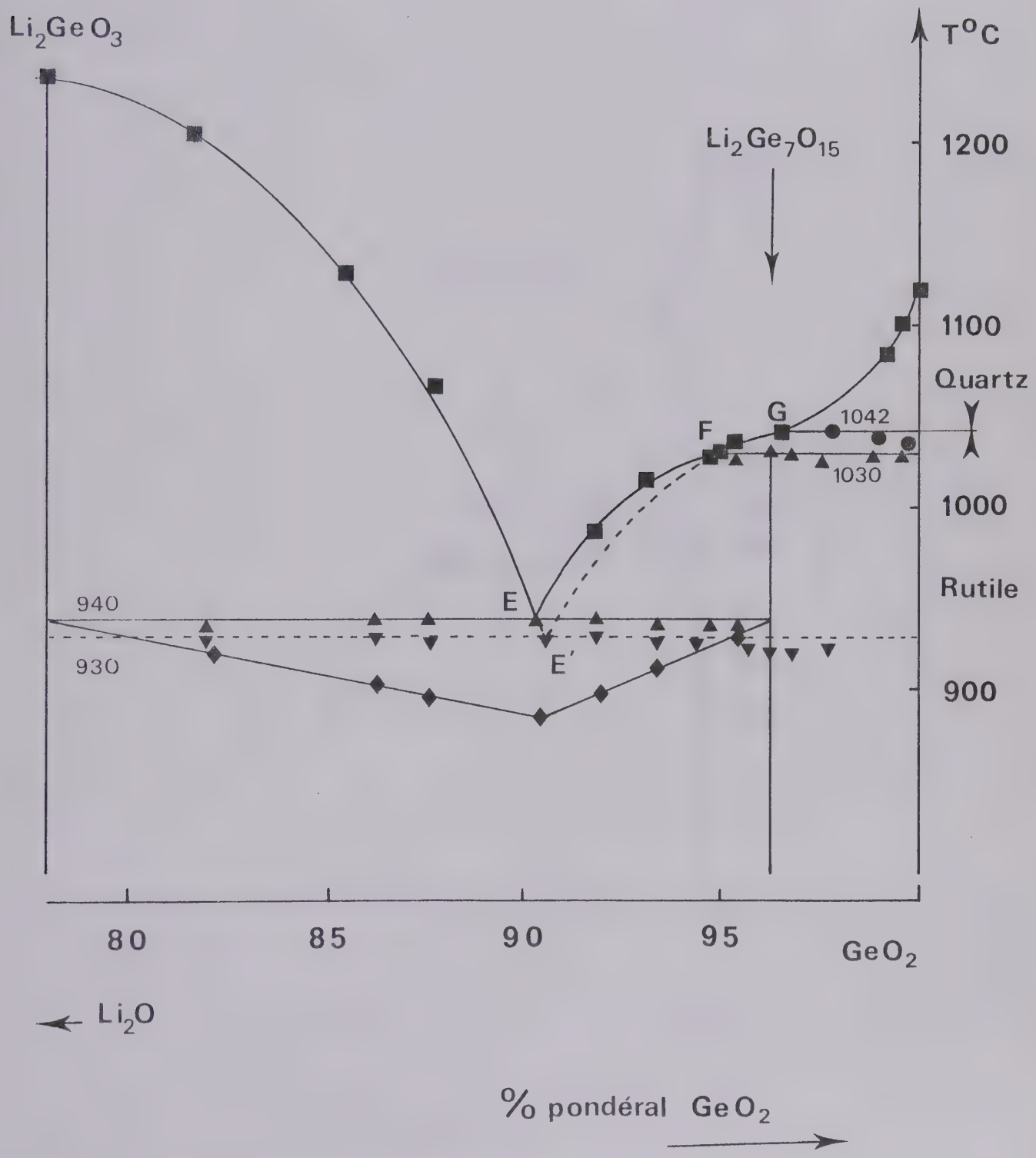

Li_2GeO_3
T°C
$Li_2Ge_7O_{15}$
1200
1100
Quartz
G
1042
F
1030
1000
Rutile
940
E
930
E'
900
80
85
90
95
GeO_2
Li_2O
% pondéral GeO_2

fig IV. 2

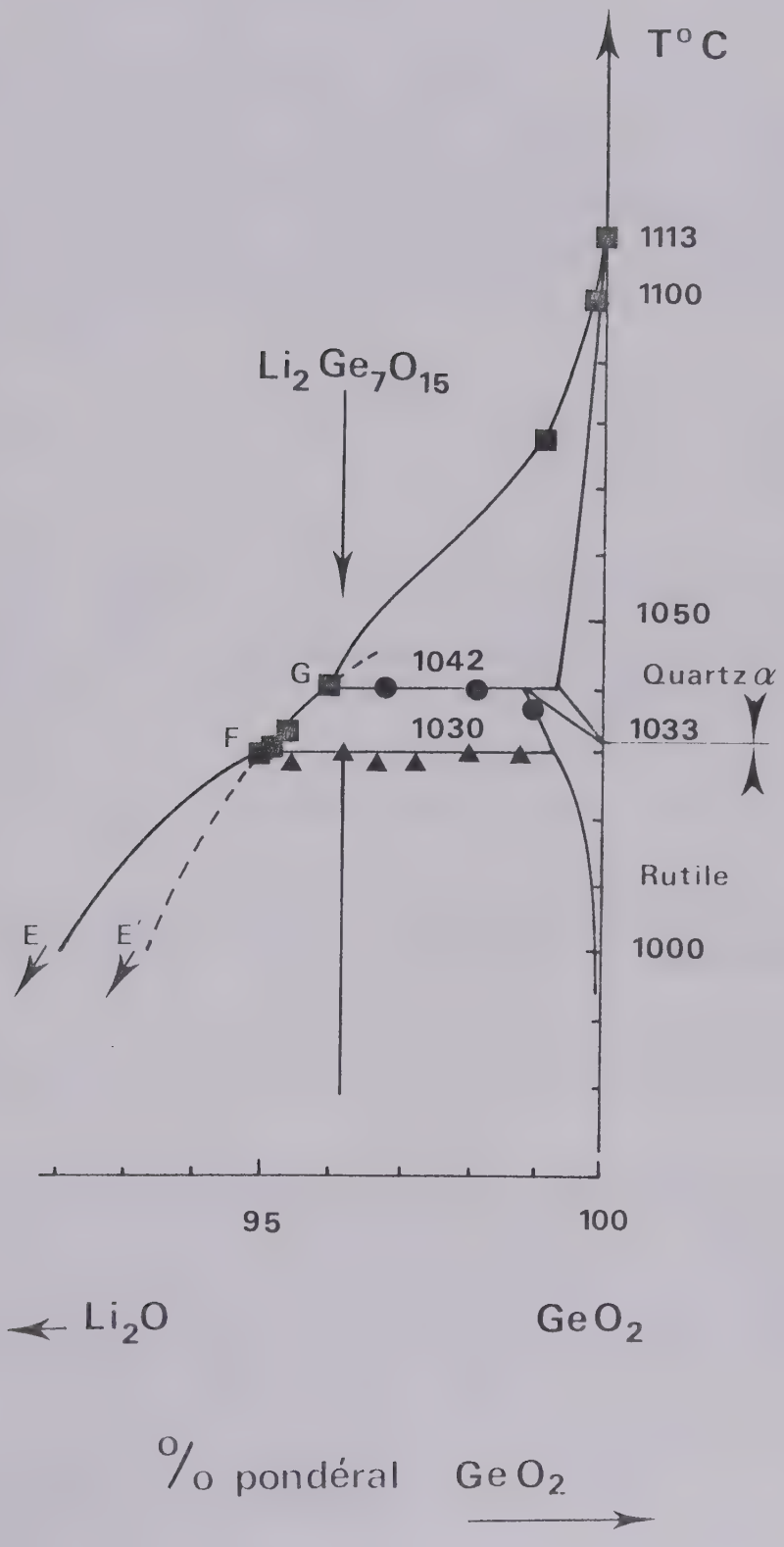

T°C
1113
1100
$Li_2Ge_7O_{15}$
1050
G
1042
Quartz α
F
1030
1033
Rutile
E
E'
1000
95
100
← Li_2O
GeO_2
% pondéral GeO_2 →

fig IV. 3

Il faut ajouter que les équilibres du binaire $PbO-GeO_2$ mettent en évidence la formation de solutions solides limitées pour les deux variétés cristallines quartz et rutile ([121]). L'introduction de plomb ($r\ Pb^{4+} = 0,84$ Å) conduit à un abaissement de la température de la transformation cristalline ; ceci implique, contrairement à ce qui a été observé dans ce travail, une solution solide de la forme quartz plus étendue que celle de la forme rutile de GeO_2.

- *l'heptagermanate de lithium 7 $GeO_2.Li_2O$ ou $Li_2Ge_7O_{15}$*

Ce type de composé ne s'est pas manifesté dans le binaire faisant intervenir l'oxyde de sodium. Il cristallise spontanément à partir du liquide dans un large domaine de concentration mais le solide est souvent accompagné de cristaux de GeO_2 (rutile) ou de Li_2GeO_3. Au voisinage de la composition stoechiométrique, la phase pure a été obtenue après des recuits situés vers 900°C. L'heptagermanate conduit alors à une décomposition péritectique :

$$\text{à } 1030°C,\ Li_2Ge_7O_{15}(sol) \rightleftarrows GeO_2 \text{ (rutile)} + \text{liq. F (94,5 \% poids de } GeO_2).$$

En tenant compte de l'interprétation donnée ci-dessus, la variété rutile de GeO_2 constituerait une solution solide. Lors du refroidissement du liquide, la réaction péritectique n'étant jamais complète, des cristaux de GeO_2 subsistent. Ces derniers participent à un équilibre métastable avec le germanate Li_2GeO_3 :

$$\text{à } 930°C,\ GeO_2 \text{ (rutile)} + Li_2GeO_3 \text{ (sol.)} \rightleftarrows \text{liq. E'(90,5 \% de } GeO_2).$$

En l'absence de cristaux de dioxyde de germanium (forme rutile), l'heptagermanate conduit à un équilibre eutectique stable avec le monogermanate :

$$\text{à } 940°C,\ Li_2GeO_3 \text{ (sol.)} + Li_2Ge_7O_{15} \text{ (sol.)} \rightleftarrows \text{liq. E (90,3 \% de } GeO_2).$$

Rappelons que ce germanate a été signalé avec une fusion congruente à la température de 1033°C par MURTHY et IP ([110]). Ces conclusions laisseraient donc supposer la formation d'une phase pure lors du refroidissement du liquide, phénomène que nous n'avons pu observer. Par ailleurs, la pente du liquidus (fig. IV.1) établie par ces mêmes auteurs, semble très importante ; elle est incompatible avec la valeur calculée de l'enthalpie de fusion de la forme quartz de GeO_2.

L'examen radiocristallographique de cet heptagermanate confirme les résultats de VOLLENKLE ([111]) et de MURTHY ([110]).

- *le monogermanate de lithium : $GeO_2.Li_2O$ ou Li_2GeO_3*

Obtenu après un traitement sous vide partiel vers 200°C de la phase solide isolée en solution aqueuse ou par voie ignée, le produit montre une fusion congruente située à 1230°C. Cette valeur est en accord avec celles fournies par ailleurs (73)(109)(110). Le métagermanate cristallise à partir des mélanges fondus dans un important domaine de concentration compris entre 78 et 96 % GeO_2 en poids. Dans la zone riche en GeO_2, il participe aux phénomènes invariants de type eutectique déjà mentionnés. L'étude calorimétrique de l'invariant eutectique, situé à 940°C et donné sur la figure IV.2, permet de confirmer la composition du liquide E ; cette valeur peut être également extrapolée à partir des courbes de liquidus de pentes fortement inclinées et relatives aux deux germanates.

Les examens radiocristallographiques effectués à partir des poudres confirment les résultats de VOLLENKLE et coll. (120) mais infirment l'existence d'une variété cubique faces centrées annoncée par BUDNIKOV (109).

- *Autres polygermanates de lithium*

D'autres espèces ont été présentées au début du chapitre ; nous avons tenté de les synthétiser et de vérifier les résultats antérieurs.

Le composé $Li_4Ge_9O_{20}$

Des mélanges respectant la stoechiométrie conduisent à la phase décrite par WITTMANN et coll. (112)(119). A l'échauffement, ce germanate se décompose irréversiblement :

$$\text{vers } 900°C,\ Li_4Ge_9O_{20}\ (\text{sol.}) \rightarrow Li_2GeO_3\ (\text{sol.}) + Li_2Ge_7O_{15}\ (\text{sol.})$$

Aucun effet thermique n'est décelable sur les courbes d'A.T.D. ; ceci confirme le caractère lent et monotrope de la réaction entre phases solides. Rappelons que le germanate $Na_4Ge_9O_{20}$ est thermodynamiquement stable.

Le composé $Li_2Ge_4O_9$

Cristallisé après un recuit d'un mélange vitreux (112), le tétragermanate n'a pu être observé dans cette étude, alors que le composé sodique $Na_2Ge_4O_9$ constitue une phase métastable dans le binaire établi dans le chapitre précédent.

Le composé $Li_2Ge_2O_5$

Obtenu après un traitement vers 500°C du solide vitreux issu du liquide [116], le digermanate a pu être isolé dans ce travail. L'examen radiocristallographique confirme l'étude structurale établie par d'autres auteurs [120]. A l'échauffement, il se décompose irréversiblement pour donner les germanates stables de compositions encadrantes :

$$\text{vers } 900°C,\ Li_2Ge_2O_5 \text{ (sol.)} \rightarrow Li_2GeO_3 \text{ (sol.)} + Li_2Ge_7O_{15} \text{ (sol.)}$$

Le composé $Li_6Ge_8O_{19}$

Signalé avec une fusion congruente, le diagramme de poudre de ce germanate fourni par MURTHY et IP [110] est en fait constitué par la superposition des raies de diffraction relatives aux phases $Li_2Ge_4O_9$ et $Li_4Ge_9O_{20}$. On est donc amené à réfuter son existence dans les conditions expérimentales mises en oeuvre.

IV.2.2. La zone riche en Li_2O

L'étude thermique de cette partie du diagramme nécessite un contrôle rigoureux de l'atmosphère afin d'éviter le détitrement des mélanges par fixation du dioxyde de carbone ou de l'oxygène atmosphérique et l'attaque des creusets de platine. En plus de l'oxyde alcalin, trois germanates participent aux équilibres entre phases condensées (fig. IV.4).

Alors que le composé Li_4GeO_4 se forme aisément à partir du liquide, les deux autres germanates $Li_6Ge_2O_7$ et Li_8GeO_6 ne cristallisent qu'après des traitements thermiques appropriés.

- *Le germanate dibasique de lithium $GeO_2.2\ Li_2O$ ou Li_4GeO_4*

Ce composé se manifeste avec une fusion congruente à 1298 ± 5°C. La forme du liquidus indique une faible dissociation en phase liquide. Pour des compositions pondérales comprises entre 64 et 77,8 % de GeO_2, les mélanges fondus conduisent à l'établissement d'un équilibre eutectique :

$$\text{à } 1118 \pm 5°C,\ Li_2GeO_3 \text{ (sol.)} + Li_4GeO_4 \text{ (sol.)} \rightleftarrows \text{liq. H (70 \% } GeO_2) ;$$

cet invariant, signalé dans les travaux antérieurs [73][109], est reporté sur la figure IV.4, avec l'étude calorimétrique effectuée sur les courbes d'A.T.D.

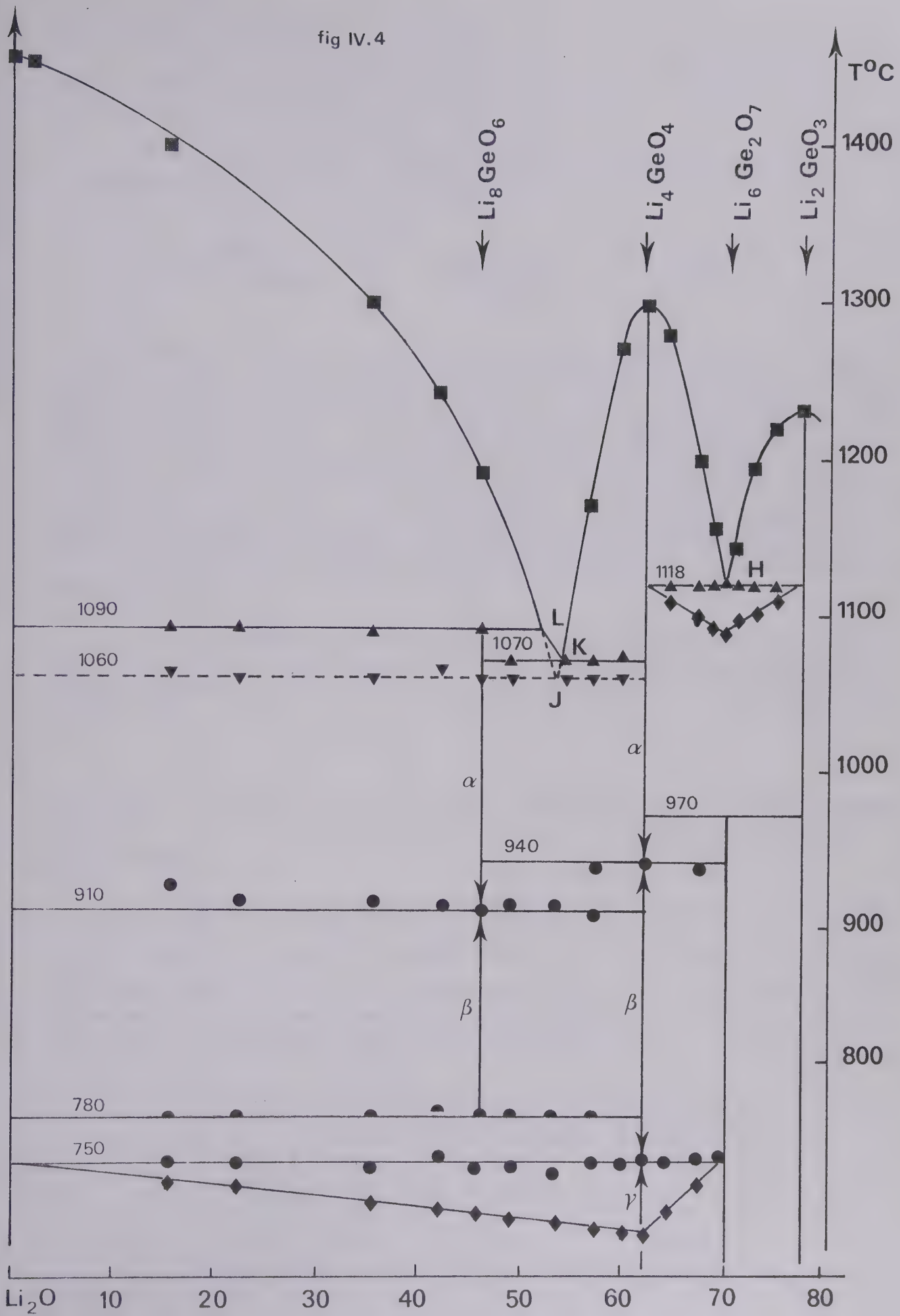


fig IV.4
T°C
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
Li_8GeO_6
Li_4GeO_4
$Li_6Ge_2O_7$
Li_2GeO_3
1118
H
1090
L
1070
K
1060
J
α
α
970
940
910
β
β
780
750
γ
Li_2O
10
20
30
40
50
60
70
80

Dans ce qui suit, l'interprétation des phénomènes thermiques et la plupart des espèces rencontrées sont inédites. En effet, l'examen attentif des courbes d'A.T.D., recoupé par des analyses dilatométriques et cristallographiques, nous a permis de mettre en évidence un polymorphisme de Li_4GeO_4 et a conduit à modifier totalement les conclusions des auteurs précédents.

Le composé Li_4GeO_4 se manifeste avec trois variétés cristallines. Les changements de structure suivent le schéma suivant :

variété γ orthorhombique $\overset{750°C}{\rightleftarrows}$ variété β monoclinique $\overset{940°C}{\rightleftarrows}$ variété α (inconnue)

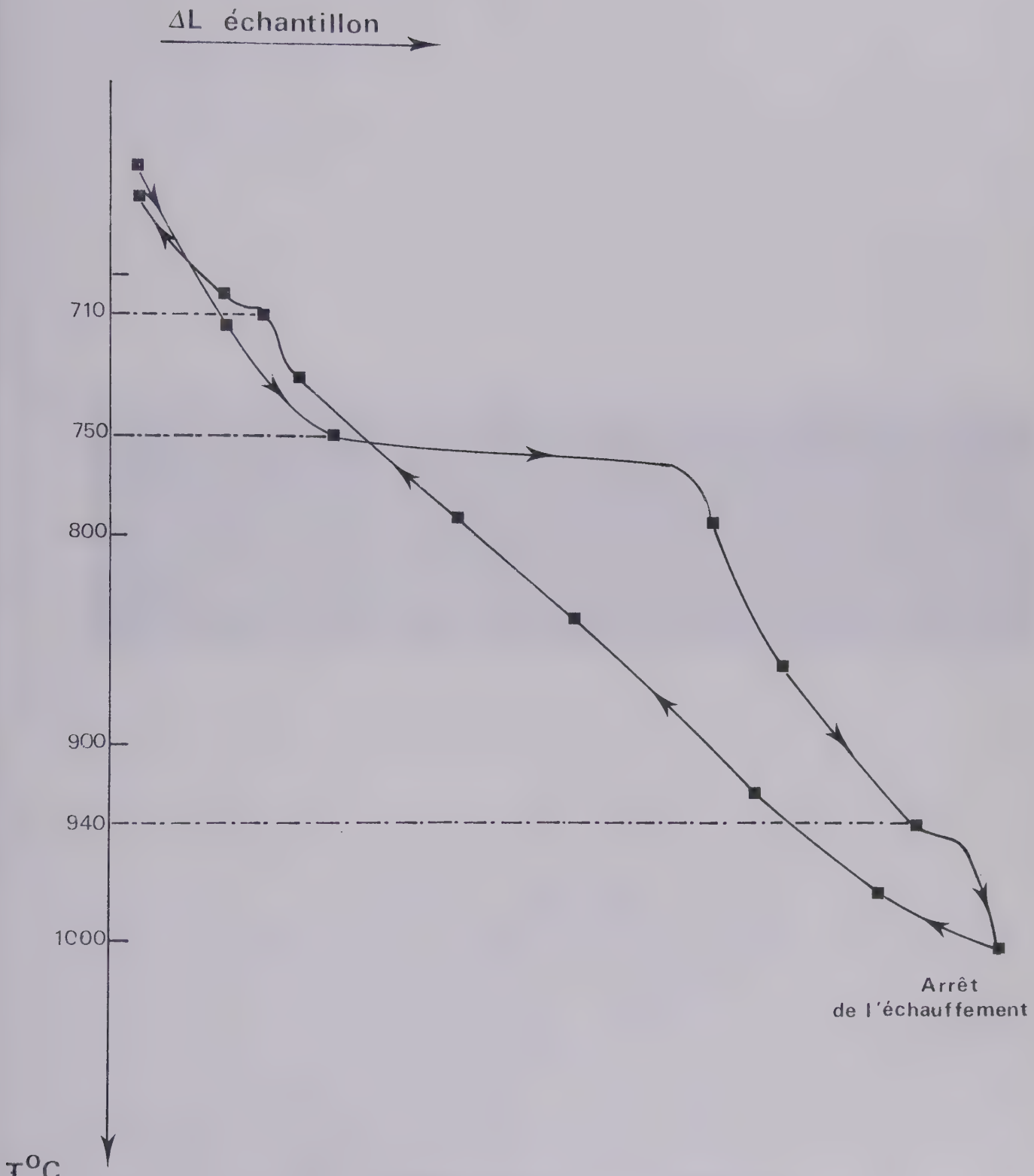
- *la variété γ de Li_4GeO_4* : un premier arrangement de symétrie orthorhombique stable aux basses températures est remplacé à 750°C par une maille monoclinique. Ce changement de structure est mis en évidence sur les courbes d'A.T.D. de mélanges de composition pondérale inférieure à 70 % de GeO_2. L'étude calorimétrique du phénomène invariant 750°C montre un maximum nettement accusé pour la composition stoechiométrique (fig. IV.4). L'examen dilatométrique (fig. IV.5) confirme, par un changement de pente de la courbe $\Delta L = f(T)$, l'établissement du nouvel édifice cristallin ; lors du refroidissement, le retour à la maille orthorhombique s'établit avec retard. Le cliché de diffraction X obtenu à température croissante sur la chambre Guinier-Lenné (fig. IV.6) recoupe ces conclusions.

Il faut ajouter que cette variété γ orthorhombique est isotype d'une forme cristalline du composé Li_4TiO_4 ([141]) isolé par ailleurs au laboratoire ([105]). Ce titanate présente lui-même une énantiotropie située à 670°C (voir le tableau IV.1).

- *la variété β de Li_4GeO_4* : stable entre les températures de 750 et 940°C, la forme monoclinique a été isolée et caractérisée après un recuit à 800°C et trempe dans l'azote liquide.

L'existence de cette variété monoclinique est confirmée par les travaux de GRATZER et Coll. ([118]) en 1971. Ces auteurs, étudiant le pseudo-binaire Li_4SiO_4-Li_4GeO_4, mettent en évidence une solution solide continue de formule $Li_4Si_xGe_{(1-x)}O_4$. Cette phase serait stable pour des températures supérieures à 700°C. L'évolution des paramètres de la maille monoclinique lors de la substitution germanium-silicium conduit, pour une température de 800°C, au tableau ci-dessous :

	Li_4SiO_4	$Li_4Si_{0,3}Ge_{0,7}O_4$	Li_4GeO_4
a (Å)	5,14	5,31	5,34
b (Å)	6,10	6,33	6,41
c (Å)	5,30	5,54	5,55
β (°)	90,58	90,20	90,20



DILATOMETRIE de $Li_4 Ge O_4$

fig IV. 5

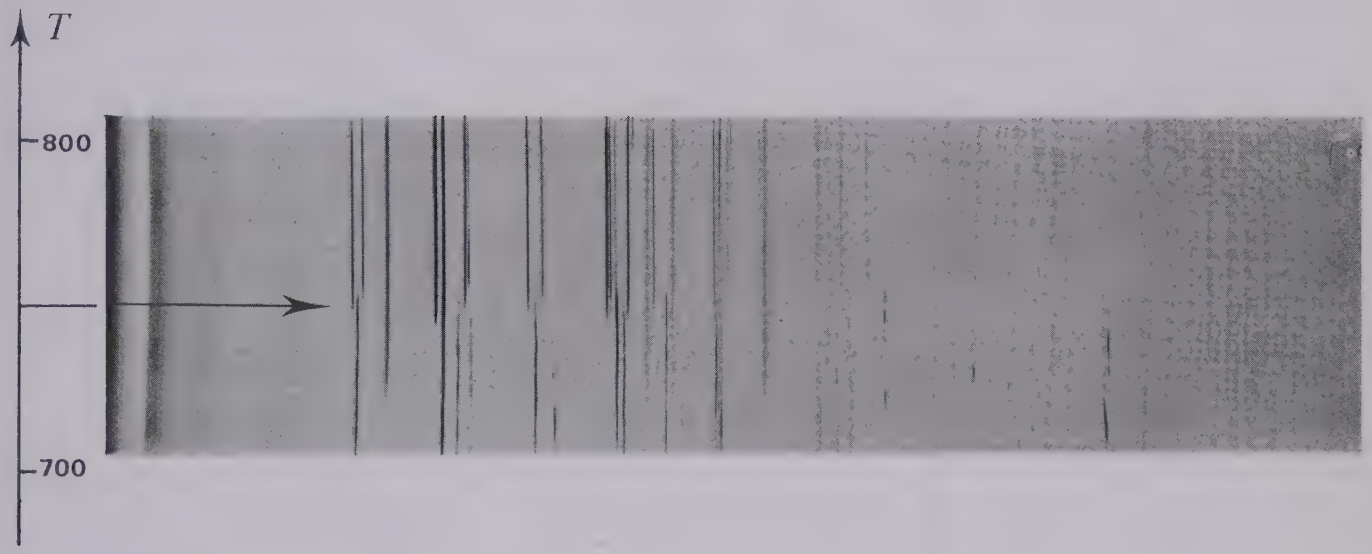


Diagramme de poudre à température croissante
(Chambre Guinier-Lenné)
Transformation allotropique du germanate Li_4GeO_4
à 750°C : variété γ ⇄ variété β
(orthorhombique) (monoclinique)

Figure IV.6

composé Li_4BO_4	Données cristallographiques	Temps. Transf. (°C)	Données cristallographiques	Temps. Transf. (°C)	Données cristallographiques	Fusion (°C)
B = Ge	forme γ (115) a = 7,76 Å b = 6,05 Å c = 7,36 Å Bmmb	750 (ce travail) (142)	forme β(118) a = 5,34 Å b = 6,41 Å c = 5,55 Å β = 90,15° $P2_1/m$	950 (ce travail)	forme α Diagramme de poudre (ce travail)	congruente 1300 (ce travail)
B = Ti	forme B.T.(105)(141) a = 7,91 Å b = 6,15 Å c = 7,41 Å Bmmb	670 (105) 686 (142)	forme H.T. sol. solide avec Li_4GeO_4 β (142)			péritexie 1200
B = Si	a = 5,14 Å (117) b = 6,10 Å c = 5,30 Å β = 90,5° $P2_1/m$		a = 5,23 Å (142) b = 6,32 Å c = 5,45 Å β = 90,8° (à 800°C)			péritexie 1255
B = Co	a = 5,34 Å (123) b = 6,16 Å c = 5,18 Å β = 90,4° $P2_1/m$					

Tableau IV.1

En l'absence de monocristal, le diagramme de poudre a été indexé (tableau IV.2) à partir des travaux de GRATZER et Coll. [118] et AUSTIN [122]. Plus récemment, en 1973, JANSEN et HOPPE [123] fournissent les paramètres de la phase Li_4CoO_4 isotype de la variété monoclinique du silicate. Le tableau IV.1 rend compte des analogies observées pour les composés A_4BO_4.

- *la variété α de Li_4GeO_4 :* stable entre 940 et 1298°C (fusion), cette forme a été isolée après trempe d'un échantillon recuit vers 1200°C sous atmosphère d'azote. Le changement de structure cristalline faiblement accusé sur les courbes d'A.T.D. et de dilatométrie reste cependant très reproductible. Les distances réticulaires observées conduisent au tableau IV.3. Par ailleurs, WITTMANN et MODERN [112] et MURTHY et IP [110] fournissent, pour un germanate de formule $Li_6Ge_2O_7$, un diagramme de diffraction identique à celui correspondant à la variété α de Li_4GeO_4. Or sur le cliché de diffraction obtenu sur la chambre Guinier-Lenné (fig. IV.6), les raies succédant à celles de la forme β monoclinique sont conformes au spectre de poudre de l'échantillon trempé. Ce résultat nous permet d'infirmer les travaux des deux auteurs [110][112]. Ajoutons que le domaine d'existence et le diagramme de poudre du composé $Li_6Ge_2O_7$ ont pu être établis plus loin.

- *le digermanate tribasique de lithium : 2 GeO_2.3 Li_2O ou $Li_6Ge_2O_7$*

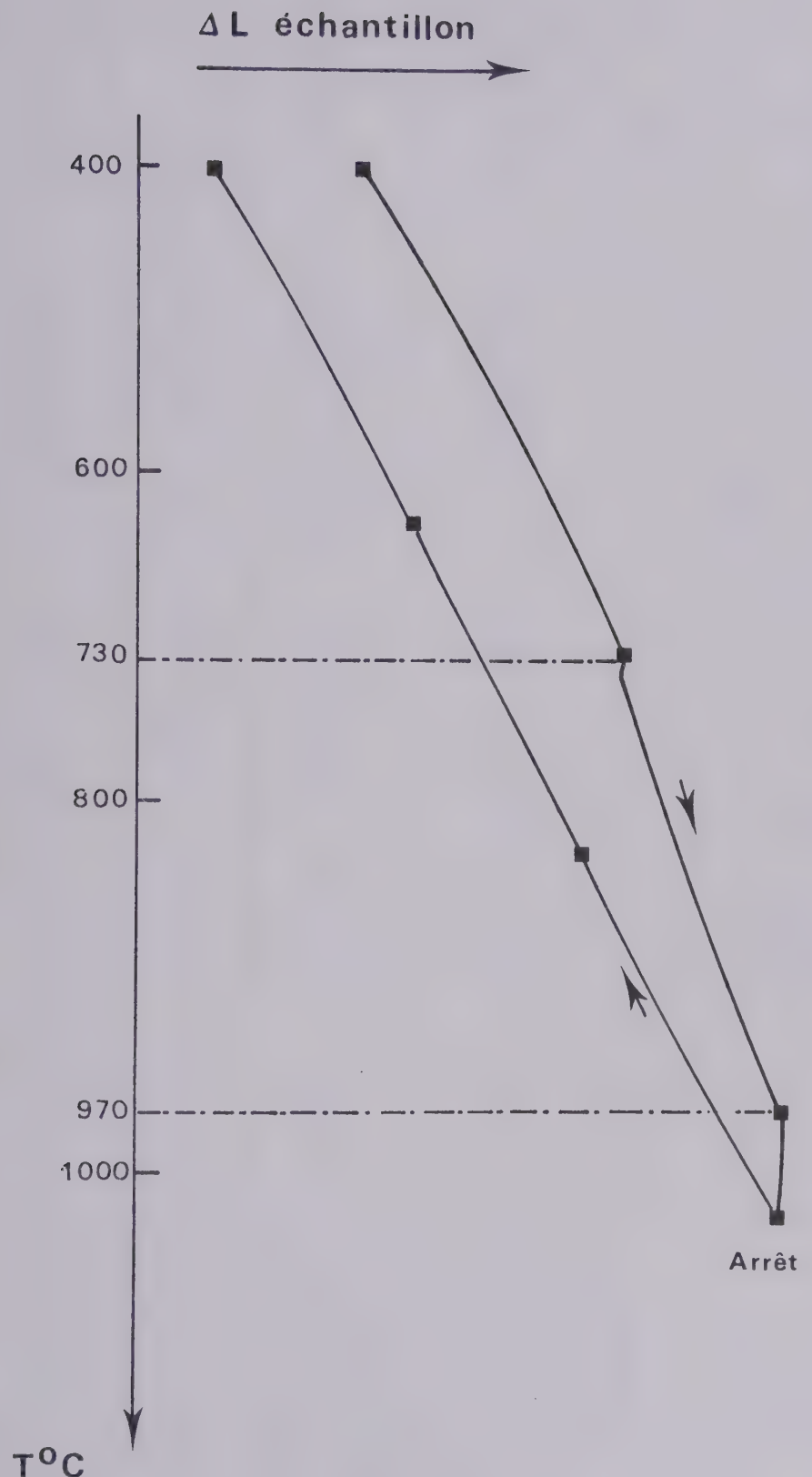
Ce germanate n'apparaît pas spontanément ; en effet, les mélanges de compositions pondérales comprises entre 62 et 78 % en GeO_2 n'accusent, sur les courbes d'A.T.D. conduites à l'échauffement, que l'invariant eutectique situé à 1118°C et la traversée des courbes de liquidus. Cependant, les travaux de MURTHY et IP [110] et ceux de WITTMANN et MODERN [112] laissaient supposer l'existence d'un tel germanate. Par ailleurs, la non-concordance de nos résultats avec ceux des auteurs [110] [112], à propos de l'attribution du diagramme de poudre nous a conduit à examiner attentivement cette zone de concentration.

La phase $Li_6Ge_2O_7$ a pu être caractérisée par examen radiocristallographique à partir d'un échantillon recuit vers 800°C ; le diagramme de diffraction est donné au tableau IV.4. Par contre, le refroidissement lent de la phase liquide met en évidence la présence des deux solides issus de la réaction eutectique à 1118°C ; ceci infirme les résultats de MURTHY et IP [110] qui mentionnaient le germanate $Li_6Ge_2O_7$ avec une fusion congruente. Il semble donc que le traitement thermique à 800°C favorise la formation de cette phase qui reste stable à la température ambiante. L'existence de ce germanate est indirectement confirmée par la disparition, sur les courbes d'A.T.D. conduites à l'échauffement des mélanges de compositions comprises entre 70 et 78 % en poids, du phénomène thermique 750°C attribué à la transformation allotropique (variété orthorhombique - variété monoclinique) du composé Li_4GeO_4. De plus, la courbe dilatométrique (fig. IV.7) d'un barreau réalisé à partir d'un mélange de composition stoechiométrique et préalablement recuit met en évidence deux changements de pente : le premier de faible importance situé vers 730°C fait état du changement de structure de Li_4GeO_4 encore présent en faibles quantités, le second vers 970°C a été interprété comme la décomposition de $Li_6Ge_2O_7$.

Na_4TiO_4 (106)			Na_4TiO_4 (105)		Na_4GeO_4 (α)(*)	
d	hkl	I/I_o	d	I/I_o	d	I/I_o
			8,26	f		
			5,90	tf		
5,33	210	20	5,35	m		
5,030	121	40	5,05	F	5,02	mF
			4,60	mF	4,60	mF
4,561	012	40	4,55	mF	4,56	m
4,416	220	40	4,43	mF	4,41	m
4,110	031	10	4,12	f	4,11	mF
3,873	131	45	3,88	F	3,88	mF
					3,76	ttf
3,596	301	45	3,61	F	3,61	mf
3,310	032	10	3,32	f	3,32	ttf
3,212	041	20	3,22	f		
3,184	132	20	3,19	f		
3,144	013	20	3,15	f	3,135	F
2,963	312	10				
					2,866	ttf
2,770	213	45	2,78	m	2,837	ttf
			2,745	f	2,756	m
2,704	142	80	2,710	F	2,712	m
2,670	420	100	2,675	TF	2,661	F
2,598	223	10	2,600	f		
2,555	340	10	2,565	f		
2,514	332	10	2,526	f	2,506	mF
2,474	341	10	2,476	f	2,472	ttf
2,384	014	90	2,387	TF	2,396	mF
2,345	043	100	2,351	TF	2,342	mF
			2,336	f		
			2,296	f		
2,268	060	90	2,271	TF	2,274	m
2,252	501	45	2,252	m	2,249	m
1,176	333	20	2,182	m	2,184	f
2,113	260	10	2,120	mf	2,113	tf
			2,102	tf		
2,059	423	5	2,065	tf	2,052	tf

(*) ce travail

Tableau III.4



DILATOMETRIE de $Li_6Ge_2O_7$

fig IV. 7

Li_4SiO_4 (122)			Li_4GeO_4 (118)			Li_4GeO_4 (β) (ce travail)	
d(Å) obs.	I/I_o	hkl	d(Å) calc.	I/I_o	hkl	d(Å) obs.	I/I_o
5,29	30	001	5,544	28	001	5,55	m
5,15	20	100	5,341	23	100	5,35	m
4,00	100	011	4,196	100	011	4,20	TF
3,93	80	110	4,099	90	110	4,10	F
3,70	10	$\bar{1}01$	3,850	63	$\bar{1}01$,101	3,82	F
3,68	45	101					
3,16	55	$\bar{1}11$	3,300	60	$\bar{1}11$,111	3,28	F
3,05	16	020	3,205	25	020	3,20	m
2,645	100	002,021	2,775	53	200,021	2,76	mF
2,623	25	120	2,748	20	120	2,73	m
2,574	55	200	2,669	23	200	2,65	m
2,431	4	012	2,546	13	012	2,54	f
2,352	30	$\bar{1}21$,102					
2,321	<2	$\bar{1}02$			$\bar{1}02$,210,$\bar{1}21$		
			2,465	23	121,102	2,45	m
			2,408	9	$\bar{2}01$,201	2,39	m
2,193	10	112	2,296	21	$\bar{1}12$,112	2,28	f
2,161	2	211	2,254	10	$\bar{2}11$,211	2,24	f
2,033	2	030				2,22	f
2,001	2	022	2,097	3	022	2,09	tf
1,967	2	220	2,051	2	220	2,03	tf
1,898		031	1,983	8	031,130	1,980	f
			1,951	15	$\bar{1}22$,122	1,945	m
1,866	8	$\bar{2}21$					
1,846	18	122			$\bar{2}02$,$\bar{2}21$		
1,841	10	221,202	1,926	36	221,202	1,905	f
1,782	16	$\bar{1}31$,131	1,868	14	$\bar{1}31$,131	1,858	m
1,765	2	003					
1,762	2	212					
1,716	2	300	1,779	5	300,013	1,770	f
1,695	2	013					
1,667	4	103					
1,652	2	310			$\bar{3}01$,301,032		
1,630	4	301	1,693	15	$\bar{1}13$,113	1,682	f
1,613	4	$\bar{3}11$,032					
1,580	6	$\bar{1}13$					
1,575	4	311,222	1,639	12	$\bar{3}11$,311	1,630	tf
1,540	2	$\bar{2}31$					
1,526	30	231,023	1,602	27	023,040	1,600	m

Tableau IV.2

$Li_6Ge_2O_7$ (112)		$Li_6Ge_2O_7$ (110)		Li_4GeO_4 (α) (ce travail)	
d(Å) calc.	hkl	d(Å) obs.	I/I_o	d(Å) obs.	I/I_o
				7,17	m
				6,83	f
4,98	011	4,97	8	4,95	m
4,437	110	4,44	24	4,41	F
4,264	$11\bar{1}$	4,26	100		
4,254	012			4,25	TF
4,205	111	4,18	52	4,18	F
4,021	200	4,02	10	4,02	f
3,801	$11\bar{2}$	3,82	4	3,80	f
3,720	112	3,71	14	3,70	F
3,564	$20\bar{2}$			3,57	m
3,542	004	3,55	23	3,54	F
3,531	013			3,52	m
3,433	202	3,43	3	3,42	F
3,295	$10\bar{4}$	3,28	4		
3,273	$11\bar{3}$			3,27	f
3,207	210	3,21	18		
3,195	113			3,20	F
3,190	104			3,18	m
3,152	$21\bar{1}$				
3,105	211	3,10	12	3,09	m
2,948	014	2,97	3	2,956	tf
		2,88	10		
2,736	114				
2,717	$20\bar{4}$	2,71	30	2,712	F
		2,66	33	2,654	F
				2,642	F
				2,005	m
2,602	204	2,59	23	2,591	F
2,525	120	2,52	4	2,510	f
2,500	015	2,50	11		
2,492	$12\bar{1}$			2,496	m
2,480	121				
2,381	$12\bar{2}$	2,39	8	2,412	f
2,368	122				
2,361	006,115	2,36	8	2,357	m
				2,340	m
				2,328	f
		2,31	7	2,310	m
2,292	$10\bar{6}$			2,280	tf
2,239	106	2,24	8	2,234	m
2,210	123	2,20	9	2,192	m
2,160	016			2,174	tf
2,100	222	2,09	2	2,106	f

d(Å) obs.	I/I_o	d(Å) calc.	I/I_o	d(Å) obs.	I/I_o
7,90	tf	2,915	f	1,932	tf
7,11	tf	2,891	f	1,911	tf
5,29	tf	2,693	F	1,892	m
5,00	m	2,665	F	1,861	m
4,44	F	2,624	f	1,843	tf
4,30	TF	2,590	f	1,820	tf
4,24	TF	2,580	F	1,800	tf
4,08	m	2,384	f	1,778	f
4,03	m	2,360	f	1,750	tf
3,94	f	2,330	m	1,716	tf
3,78	f	2,290	tf	1,701	tf
3,73	m	2,247	m	1,691	m
3,56	f	2,218	tf	1,670	f
3,50	m	2,114	tf	1,640	f
3,46	F	2,101	tf	1,634	f
3,43	f	2,072	tf	1,625	tf
3,23	m	2,040	tf	1,613	tf
3,12	m	1,996	tf	1,598	tf
3,01	tf	1,971	tf	1,583	tf
2,966	tf	1,963	f	1,554	tf

Tableau IV.4

Diagramme de poudre du composé $Li_6Ge_2O_7$

Cette série d'observations permet d'écrire l'équilibre péritectoïde suivant :

à 970°C, $Li_6Ge_2O_7$ (sol.) ⇄ Li_2GeO_3 (sol.) + Li_4GeO_4 (sol. α).

Il faut ajouter que le germanate $Li_6Ge_2O_7$ ne présente aucune parenté structurale avec le silicate homologue $Li_6Si_2O_7$ de symétrie quadratique ([124]) ou avec le cobaltate $K_6Co_2O_7$ monoclinique ([123]).

- *le germanate tétrabasique de lithium : 4 $Li_2O.GeO_2$ ou Li_8GeO_6*

L'étude du comportement thermique des mélanges riches en oxyde alcalin réalisés à partir d'un oxyde Li_2O de bonne pureté, doit être effectuée en atmosphère rigoureusement inerte. Les courbes d'A.T.D. des mixtes accusent la présence de plusieurs phénomènes invariants qui, a priori, pouvaient être suspects par suite du caractère agressif des produits. Cependant, une série d'équilibres et une phase nouvelle ont été mis en évidence pour la première fois.

Le composé Li_8GeO_6 se forme difficilement et se manifeste avec deux arrangements cristallins. En son absence, les phases solides Li_4GeO_4 (variété α) et Li_2O cristallisent à partir du liquide présentant des teneurs inférieures à 60 % pondérale de GeO_2. Il s'établit alors un premier équilibre eutectique qui s'est révélé par la suite métastable :

à 1060°C, Li_2O (sol.) + Li_4GeO_4 (sol. α) ⇄ liq. J (53,5 % GeO_2).

L'extrapolation aisée des liquidus relatifs aux deux phases solides confirme la composition du liquide invariant.

La variété β de Li_8GeO_6 se forme lors d'une réaction eutectoïde mise en évidence sur les courbes d'échauffement :

à 780°C, Li_2O (sol.) + Li_4GeO_4 (sol. β) ⇄ Li_8GeO_6 (sol. β).

Le diagramme de poudre de ce premier arrangement cristallin (tableau IV.5), isolé après un recuit vers 800°C et une trempe, est souvent accompagné des raies de diffraction de la phase Li_4GeO_4 (variété β). La présence de ce dernier germanate est essentiellement due aux réactions incomplètes entre phases solides par suite de la faible diffusion. Le spectre de diffraction X est d'autant plus pur que la composition du mélange se rapproche du rapport molaire GeO_2/Li_2O = 4 et que le temps de recuit à 800°C est important.

d(Å) obs.	I/I_o	d(Å) obs.	I/I_o
7,2	m	2,290	f
5,14	m	2,180	f
4,19	F	2,092	tf
4,15	F	2,078	tf
3,60	f	1,996	tf
3,24	tf	1,935	tf
2,950	f	1,753	tf
2,560	tf	1,701	ttf
2,420	tf	1,598	tf
3,402	f	1,567	tf

Tableau IV-5

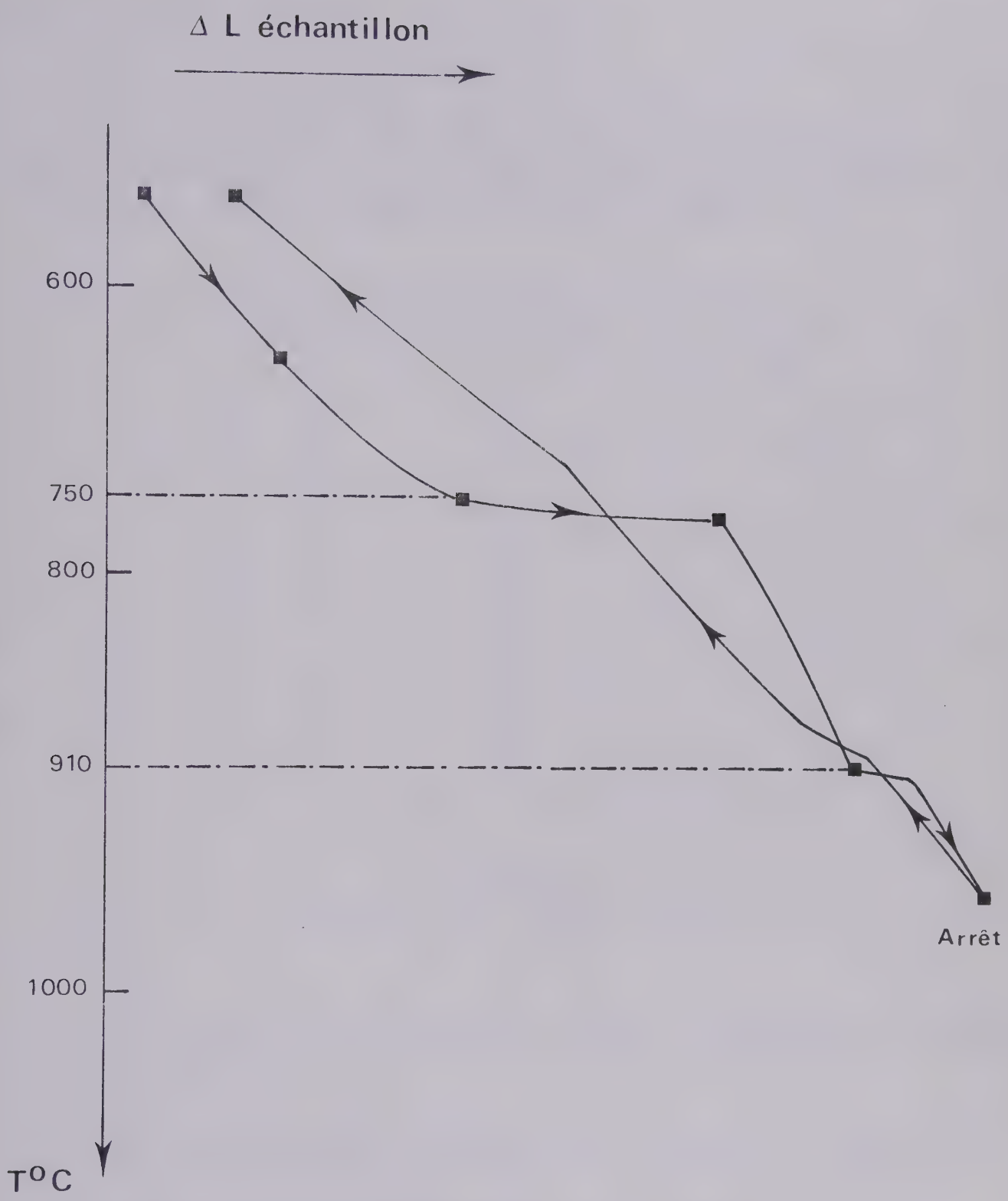
Diagramme de poudre du composé Li_8GeO_6 (β)

Cette phase β de Li_8GeO_6 ne s'insère pas dans la série de formule $Li_8B^{IV}O_6$, avec B^{IV} = Sn, Pb, Zr et Hf, décrite par SCHOLDER et Coll. ([125]) et correspondant à une maille rhomboédrique. De plus, elle ne semble pas entrer dans la série hexagonale ([126]) des composés Li_8SiO_6 et Li_8CoO_6.

La seconde variété α de Li_8GeO_6 ne se manifeste qu'au-dessus de 910°C. La transformation cristalline de faible thermicité est cependant nettement perçue sur les courbes d'A.T.D. de mélanges de compositions inférieures à 60 % poids de GeO_2. L'énantiotropie entre les deux formes peut donc s'écrire :

$$\text{à } 910°C,\ Li_8GeO_6 \text{ (sol. } \beta) \rightleftarrows Li_8GeO_6 \text{ (sol. } \alpha).$$

L'analyse dilatométrique (fig. IV.8) met en évidence le passage d'un arrangement cristallin à l'autre ; le caractère réversible de la transformation se manifeste sur les enregistrements lors du refroidissement réalisé avec une vitesse de l'ordre de $150°C.h^{-1}$. Un recuit, en tube scellé, d'un mélange de composition convenable aux environs de 1000°C, suivi d'une trempe dans l'azote liquide, a permis d'isoler le spectre de poudre de la variété α à haute température (tableau IV.6). Les raies de



DILATOMETRIE de Li_8GeO_6

fig IV.8

diffraction s'indexent dans une symétrie cubique à faces centrées. Le paramètre de la phase, isolée après trempe, est :

$$a = 3,94 \text{ Å}.$$

Cette phase cubique semble dériver de la maille de l'oxyde Li_2O. En effet, l'oxyde alcalin montre un paramètre de 4,60 Å avec Z = 4, à la température ambiante. La substitution partielle $4\ Li^+ \rightleftarrows Ge^{4+}$, déjà mentionnée dans le dioxyde de germanium (Chap. IV.2.1.) peut être envisagée dans le réseau d'oxygène.

d(Å) obs.	d(Å) calc.	hkl	I/I_o
2,286	2,281	111	100
1,973	1,975	200	50
1,395	1,397	220	85
1,191	1,191	311	60
1,141	1,140	222	40
0,987	0,987	400	15
0,907	0,906	331	25
0,882	0,883	420	45
0,805	0,806	422	10
0,760	0,760	115,333	10

Tableau IV.6

Diagramme de poudre du composé $Li_8GeO_6(\alpha)$

La variété cubique α de Li_8GeO_6 participe à l'établissement d'un équilibre eutectique stable :

à 1070°C, Li_8GeO_6 (sol. α) + Li_4GeO_4 (sol. α) $\rightleftarrows$ liq. K (54 % GeO_2) ;

elle donne lieu à une décomposition péritectique :

à 1090°C, Li_8GeO_6 (sol. α) $\rightleftarrows$ Li_2O (sol.) + liq. L (52 % GeO_2).

- *l'oxyde de lithium*

De structure antifluorine ([127]) à ([129]), il est isotype des oxydes alcalins Na_2O, K_2O, Rb_2O stables à l'ambiance. Alors que plusieurs variétés allotropiques sont connues pour ces derniers à des températures plus élevées, aucun réarrangement cristallin n'est apparu pour Li_2O au cours de ce travail. L'oxyde de pureté 99 % examiné par A.T.D. dans une atmosphère parfaitement inerte donne un point de fusion égal à 1450 ± 5°C, en accord avec des travaux récents ([143]).

La dissociation éventuelle et la tension de vapeur de l'oxyde Li_2O, au voisinage de 1400°C, sous atmosphère d'argon, restent faibles ; après plusieurs fusions, la perte de masse enregistrée est de l'ordre de 1 %.

Le tableau suivant groupe tous les équilibres invariants observés dans le binaire oxyde de lithium-dioxyde de germanium :

Nature de l'équilibre	T°C	Phases en présence (→ échauffement)
Péritexie	1 030	$Li_2Ge_7O_{15} \rightleftarrows GeO_2$ (rutile) + liq. 94,5 %
Eutexie	940	$Li_2GeO_3 + Li_2Ge_7O_{15} \rightleftarrows$ liq. E 90,3 %
Eutexie métastable	930	$Li_2GeO_3 + GeO_2$ (rutile) $\rightleftarrows$ liq. E' 90,5 %
Eutexie	1 118	Li_4GeO_4 (α) + $Li_2GeO_3 \rightleftarrows$ liq. H 70 %
Péritectoïde	970	$Li_6Ge_2O_7 \rightleftarrows Li_4GeO_4$(α) + Li_2GeO_3
Transformation	750	Li_4GeO_4(γ) $\rightleftarrows Li_4GeO_4$(β)
Transformation	940	Li_4GeO_4(β) $\rightleftarrows Li_4GeO_4$(α)
Eutectoïde	780	$Li_2O + Li_4GeO_4$(β) $\rightleftarrows Li_8GeO_6$(β)
Transformation	910	Li_8GeO_6(β) $\rightleftarrows Li_8GeO_6$(α)
Eutexie	1 070	Li_8GeO_6(α) + Li_4GeO_4(α) $\rightleftarrows$ liq. K 54 %
Péritexie	1 090	Li_8GeO_6(α) $\rightleftarrows Li_2O$ + liq. L 52 %
Eutexie métastable	1 060	$Li_2O + Li_4GeO_4$(α) $\rightleftarrows$ liq. J 53,5 %

Tableau IV.7

CHAPITRE V

Etude des germanates mixtes de formule $Li_2M^{II}GeO_4$.

L'établissement des équilibres entre phases condensées des binaires oxyde alcalin - dioxyde de germanium, a mis en évidence un certain nombre de germanates thermiquement stables et, en particulier, l'orthogermanate Li_4GeO_4. L'environnement tétraédrique des cations Li^+ et Ge^{4+} dans un réseau d'oxygène laissait prévoir des substitutions couplées du type :

$$2\ Li^+ + Ge^{4+} \rightleftarrows 3\ M^{2+}$$

Nous avons tenté de synthétiser de tels composés en nous adressant dans un premier temps à des métaux de coordinence quatre comme le zinc et le cadmium. Par la suite, l'investigation cristallographique s'est étendue en faisant intervenir les éléments calcium, magnésium, fer, cobalt et nickel. L'étude de ces phases nécessitait l'examen des pseudo-binaires $MO\text{-}Li_4GeO_4$ qui entrent dans le cadre plus général du ternaire $Li_2O\text{-}MO\text{-}GeO_2$.

V.1. TRAVAUX ANTERIEURS

Les systèmes binaires $MO\text{-}GeO_2$ ont fait l'objet de travaux limités (83) (130). Les phases rencontrées sont, en général, du type :

- orthogermanate M_2GeO_4
- métagermanate $MGeO_3$.

Les orthogermanates M_2GeO_4 qui nous ont plus particulièrement préoccupés sont représentés par trois structures :

- la structure olivine (131) à (134) avec M = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn et Cd,
- la structure spinelle (131)(132) avec M = Mg, Fe, Co et Ni,
- la structure phénacite (131)(135) avec M = Zn et Be.

L'étude des germanates mixtes identifiés dans les travaux antérieurs met en évidence :

- une série de type spinelle $Li_2MGe_3O_8$ étudiée par DURIF et JOUBERT (136) avec M = Zn et Co,
- une série de formule Li_2MGeO_4 préparée par TARTE et CAHAY (137) pour les métaux Mg, Mn, Fe, Co, Zn et Cd.

Dans ce dernier travail (137), les analogies présentées par les spectres infrarouges de ces phases avec celui de la forme basse température du phosphate Li_3PO_4, ont conduit les auteurs à entreprendre une étude par diffraction X sur poudre. Les recherches de TARTE et CAHAY concluent à l'existence de deux variétés cristallines pour les germanates Li_2MGeO_4 ; seule la forme basse température a pu être isolée et indexée par analogie avec la variété homologue de l'orthophosphate Li_3PO_4. Cette dernière appartient au groupe d'espace C_{2v}^7, $Pmn2_1$.

Plus récemment, WEST et GLASSER (138), à partir d'examens effectués sur des diffractogrammes de poudre, confirment l'existence des germanates Li_2MGeO_4 avec M = Mg, Co et Zn ; ces derniers se manifesteraient avec différentes variétés allotropiques, ne se différenciant entre elles que par un faible dédoublement d'une ou deux raies du spectre de poudre.

Enfin, en 1973, au cours de ce travail, GARD et WEST (139) ont synthétisé et établi la structure de la phase Li_2CaGeO_4. Ce composé, de symétrie quadratique centré et de groupe spatial $I\bar{4}2m$ est isotype du silicate Li_2CaSiO_4.

V.2. SUR UNE NOUVELLE PHASE : $Li_2M^{II}GeO_4$

Notre étude a plus particulièrement porté sur des mixtes se situant dans les sections figurant les pseudo-binaires Li_4GeO_4-MO et Li_4GeO_4-M_2GeO_4. Dans la représentation donnée sur la figure V.1 sont portées les espèces chimiques isolées ou rencontrées dans les travaux antérieurs, les pourcentages sont molaires.

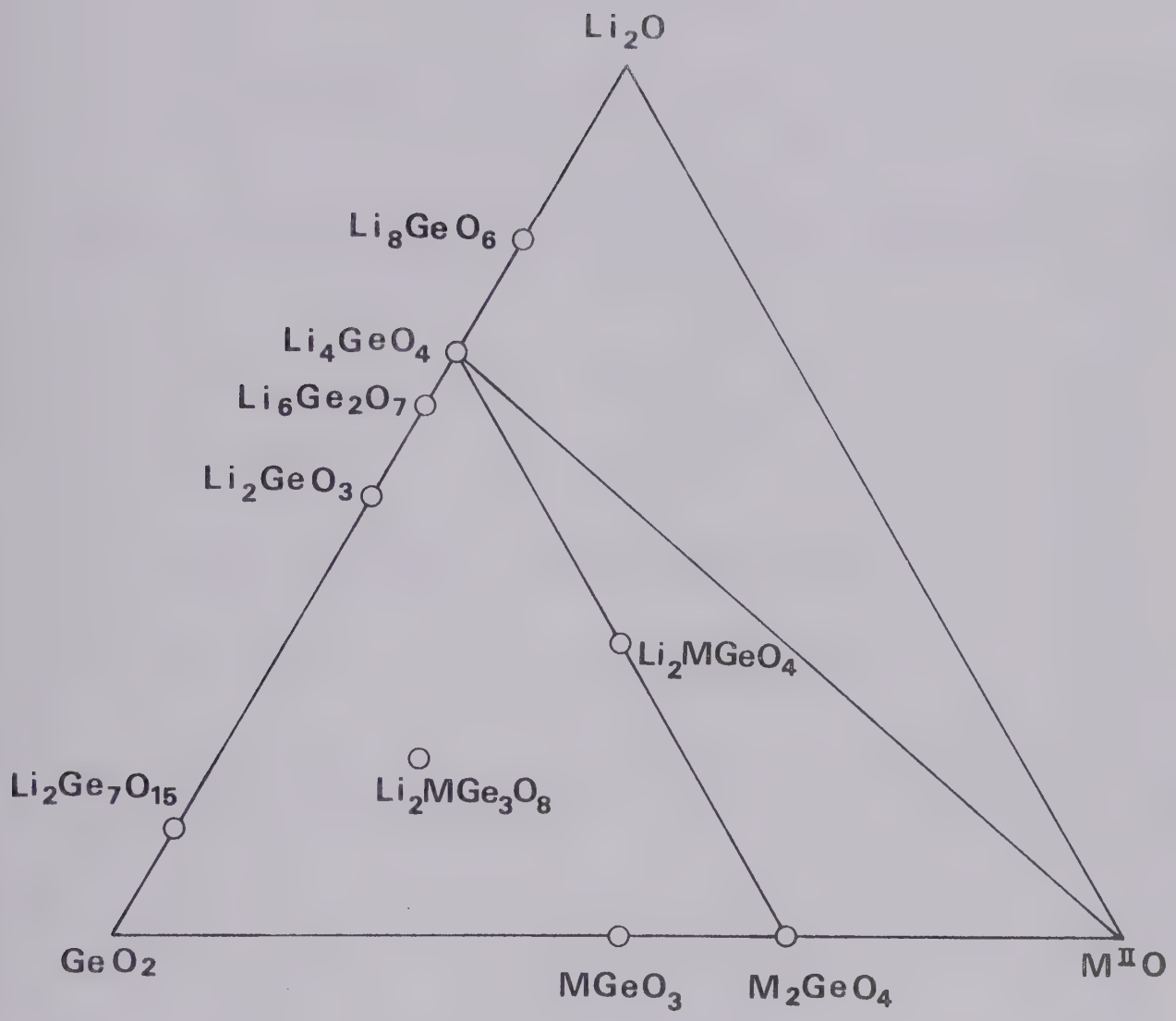

Li_2O
Li_8GeO_6
Li_4GeO_4
$Li_6Ge_2O_7$
Li_2GeO_3
Li_2MGeO_4
$Li_2Ge_7O_{15}$
$Li_2MGe_3O_8$
GeO_2
$MGeO_3$
M_2GeO_4
$M^{II}O$

fig V.1

Les mélanges, réalisés à partir des orthogermanates Li_4GeO_4 et M_2GeO_4 sont portés à des températures comprises entre 1100 et 1300°C. L'atmosphère est constituée par de l'argon. Pour un rapport Li/M^{II} voisin de 2, une phase nouvelle s'est manifestée pour les éléments Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Zn et Cd ; elle montre une symétrie orthorhombique.

V.2.1. Etude sur monocristal

Le composé Li_2MgGeO_4 a pu être isolé sous la forme d'aiguilles. L'examen cristallographique est réalisé sur la chambre de Weissenberg.

Les diagrammes de Laüe montrent uniquement la présence de trois miroirs perpendiculaires entre eux, révélant une symétrie orthorhombique. Les extinctions observées sur les clichés obéissent aux conditions :

hkl,	sans conditions
okl,	k + l = 2 n + 1
hol,	sans conditions
hko,	h = 2 n + 1

Ces conditions sont compatibles avec les groupes d'espace :

$$C_{2v}^{9},\ Pn2_1a \quad \text{et} \quad D_{2h}^{16},\ Pnma.$$

Les paramètres déduits du diagramme de cristal tournant et du cliché de Weissenberg de la strate hko sont alors :

$$a = 10{,}80\ \text{Å}$$

$$b = 6{,}22\ \text{Å}$$

$$c = 5{,}12\ \text{Å}\ .$$

A partir de ces derniers, l'indexation du spectre de poudre est donnée au tableau V.1. Les densités mesurée (d = 3,26) et calculée (d = 3,29) sont en accord avec quatre motifs par maille élémentaire.

Les spectres de poudre relatifs aux autres germanates mixtes isotypes du composé Li_2MgGeO_4 ont pu être indexés.

d(Å) obs.	d(Å) calc.	hkl	I/I$_o$
5,39	5,398	200	m
4,63	4,628	101	m
4,08	4,078	210	TF
3,95	3,955	011	TF
3,71	3,716	201	F
	3,714	111	
3,19	3,190	211	m
3,11	3,112	020	m
2,947	2,945	301	ttf
2,699	2,699	400	F
	2,696	220	
2,664	2,662	311	F
2,584	2,582	121	m
2,561	2,561	002	m
2,494	2,492	102	f
2,478	2,476	410	f
2,385	2,388	221	ttf
	2,386	401	
2,315	2,314	202	m
	2,3137	112	
2,230	2,229	411	f
2,170	2,169	211	f
2,140	2,139	321	ttf
2,087	2,087	302	m
2,040	2,039	420	ttf
1,992	1,990	501	ttf
1,978	1,978	312	ttf
	1,977	022	
1,947	1,945	122	f
1,938	1,936	230	f
1,925	1,923	031	f
1,896	1,895	511	m
	1,894	421	
	1,893	131	
1,858	1,858	402	m
	1,857	222	
1,813	1,811	231	f

Tableau V.1.

Diagramme de poudre du composé Li_2MgGeO_4

A partir des données des diffractogrammes, les paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés sur ordinateur IBM 370.168 (tableau V.2).

Li_2MGeO_4	a(Å)	b(Å)	c(Å)
Mg	10,796	6,224	5,123
Ca	10,85	6,28	5,16
Fe	10,60	6,20	5,10
Co	10,85	6,20	5,17
Ni	10,65	6,17	5,11
Zn	10,81	6,26	5,14
Cd	10,90	6,23	5,18

Tableau V.2.

V.2.2. Relations entre les mailles de Li_2MgGeO_4 et Li_4GeO_4 (γ)

La figure V.2. rassemble les spectres de poudre de la variété γ de Li_4GeO_4, du germanate mixte Li_2MgGeO_4, de la forme haute température du phosphate Li_3PO_4 et de la variété type olivine du germanate Mg_2GeO_4. On constate que les raies de diffraction indexées se groupent de manière très voisine ; notons toutefois, pour la phase Li_4GeO_4 (variété γ), la disparition des raies de diffraction correspondant aux valeurs impaires de l'indice h. La similitude des spectres nous a amenés à établir des corrélations structurales entre ces composés tant sur le plan des paramètres des réseaux que sur celui des positions atomiques.

Entre ces dernières phases, à l'exception de la variété γ de Li_4GeO_4, la correspondance parfaite des indices de Miller est liée à l'existence d'un réseau de paramètres voisins rassemblés ci-dessous :

	a(Å)	b(Å)	c(Å
Li_3PO_4 (haute température)	10,475	6,115	4,923
Mg_2GeO_4 (olivine)	10,304	6,032	4,913
Li_2MgGeO_4	10,80	6,22	5,12

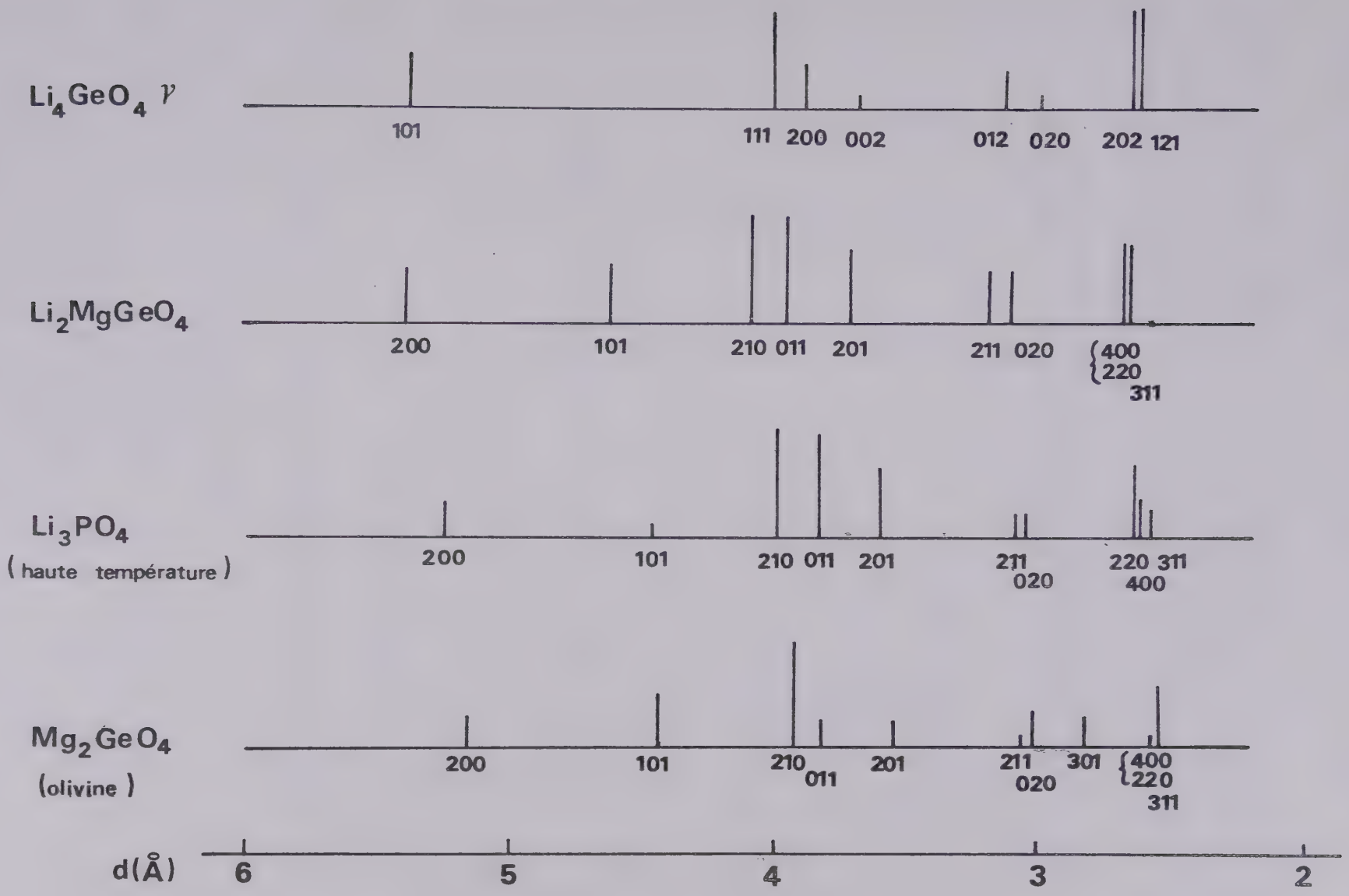

Li4GeO4 γ
101
111 200 002
012 020 202 121
Li2MgGeO4
200
101
210 011 201
211 020
400
220
311
Li3PO4
(haute température)
200
101
210 011 201
211
020
220 311
400
Mg2GeO4
(olivine)
200
101
210
011
201
211
020
301
400
220
311
d(Å)
6
5
4
3
2

fig V.2

De plus, la correspondance relativement bonne entre les intensités des raies de diffraction permet d'envisager une analogie structurale entre ces phases, au moins en ce qui concerne le réseau anionique comme nous l'établirons par la suite.

La projection sur le plan xoz, donnée sur la figure V.3. des mailles élémentaires de Li_4GeO_4 (variété γ) et de $Li_2Mg\ GeO_4$ met en évidence le passage de l'une à l'autre des mailles. Les indices 4 sont relatifs à l'orthogermanate de lithium Li_4GeO_4, les indices 2 au germanate mixte isolé $Li_2Mg\ GeO_4$. Comme le montre la figure V.3., le paramètre a_2 se confond avec la diagonale de la face (010) de la maille de Li_4GeO_4 (γ).

Dans le tableau V.3. ci-dessous, nous avons déterminé les matrices de transformation permettant de passer d'une maille à l'autre:

		h_4	k_4	l_4
		a_4	b_4	c_4
h_2	a_2	1	0	1
k_2	b_2	0	1	0
l_2	c_2	-1/2	0	1/2

		h_2	k_2	l_2
		a_2	b_2	c_2
h_4	a_4	1/2	0	-1
k_4	b_4	0	1	0
l_4	c_4	1/2	0	1

Tableau V.3.

On peut alors écrire les relations suivantes :

$$h_2 = h_4 + l_4$$

$$k_2 = k_4$$

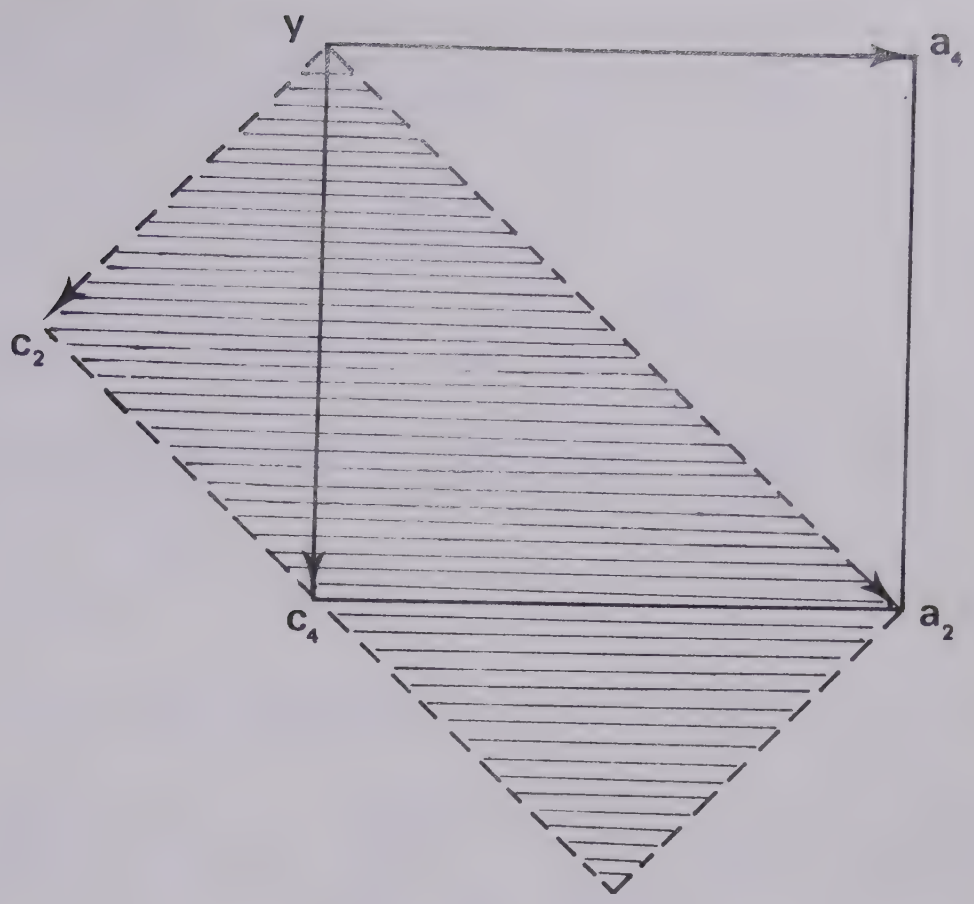
$$l_2 = \frac{l_4}{2} - \frac{h_4}{2} .$$

L'indice l_2 devant être un nombre entier impose la nouvelle condition :

$$\frac{l_4}{2} - \frac{h_4}{2} = 2n$$

ou encore

$$h_4 + l_4 = 2n .$$



Li_4GeO_4	Li_2MgGeO_4
$a_4 = 7,76$ Å	$a_2 = 10,80$ Å
$b_4 = 6,05$ Å	$b_2 = 6,22$ Å
$c_4 = 7,36$ Å	$c_2 = 5,12$ Å

fig V.3

Cette dernière relation est caractéristique d'un groupe d'espace à base centrée B ; la variété γ de l'orthogermanate Li_4GeO_4 présente en effet (115) le groupe d'espace Bmmb. La matrice de transformation permet encore d'établir :

$$h_4 = \frac{h_2}{2} - l_2$$

ce qui impose

$$h_2 = 2n .$$

Rappelons que, pour les valeurs impaires de h_2, l'indice h_4 disparaît comme nous l'avons constaté sur le spectre de la variété γ de Li_4GeO_4.

V.2.3. Structure cristalline de la phase Li_2MgGeO_4

Les analogies structurales signalées précédemment (fig. V.2.) entre la variété γ de Li_4GeO_4, la forme haute température de Li_3PO_4 et la phase type olivine de Mg_2GeO_4 nous ont servi d'hypothèses de travail pour placer les atomes de germanium et d'oxygène dans la maille du germanate mixte Li_2MgGeO_4.

Les intensités de 160 réflexions obtenues par la technique des films multiples à partir des clichés de Weissenberg des plans hk0, hk1, hk2, ont été mesurées sur microdensitomètre Wassy MD 3. Les intensités mesurées, I_m sont corrigées par le facteur de LORENTZ POLARISATION 1/LP. Le facteur de structure F_o observé est donné par la relation :

$$F_o = \left(I_m \times \frac{1}{LP} \right)^{1/2}$$

Les corrections d'absorption ont pu être négligées en raison de la faible taille du cristal.

L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle calculée sur ordinateur IBM 370.168 a permis de localiser les atomes de germanium. Les positions atomiques trouvées confirment les analogies précédemment envisagées. Un premier calcul effectué uniquement avec les positions du germanium nous a permis de réaliser une carte tridimensionnelle de la densité électronique en affectant aux facteurs de structure observés les signes de ceux calculés avec les seuls atomes de germanium.

Les atomes d'oxygène, de magnésium et de lithium ont pu ainsi être localisés par cette technique. Après plusieurs cycles d'affinement effectués selon une méthode de moindres carrés, le facteur de véracité :

$$R = \frac{\Sigma \left| |kF_o| - |F_c| \right|}{\Sigma |F_c|}$$

descend jusqu'à la valeur R = 0,09 pour l'ensemble des réflexions observées.

Cette faible valeur de R n'a pu être obtenue qu'en considérant une répartition désordonnée des atomes de lithium et de magnésium sur les sites 8d et 4c du groupe spatial Pnma.

Des essais de répartition ordonnée sur ces sites donnent des valeurs plus élevées du facteur de véracité (R = 0,13). L'hypothèse d'une répartition ordonnée doit donc être rejetée.

Le tableau V.4. rassemble les coordonnées réduites des atomes. Les déviations standards sont indiquées entre parenthèses.

Position	Atomes	x	y	z	B(Å^2)
4(c)	Ge	0,4141 (3)	1/4	0,6675 (10)	0,80 (5)
4(c)	O_1	0,4125 (20)	1/4	0,3225 (20)	1,17 (5)
4(c)	O_2	0,5644 (19)	1/4	0,7835 (20)	0,93 (5)
8(d)	O_3	0,3359 (14)	0,0244 (26)	0,7911 (20)	1,30 (5)
8(d)	$(Li, Mg)_1$	0,3348 (16)	0,0087 (20)	0,1911 (20)	2,00 (10)
4(c)	$(Li, Mg)_2$	0,5730 (20)	1/4	0,1826 (20)	1,90 (10)

Tableau V.4.

La projection de la structure sur le plan (001) est donnée sur la figure V.4. Les atomes d'oxygène constituent un empilement hexagonal compact légèrement déformé. Le germanium, le lithium et le magnésium présentent un environnement tétraédrique d'atomes d'oxygène. Les tétraèdres sont peu déformés dans le cas du germanium, ils le sont davantage dans celui du lithium et du magnésium.

Les distances interatomiques sont rassemblées au tableau V.5. Elles sont en bon accord avec les données publiées antérieurement pour les distances Ge-O et Li-O. La moyenne des distances O-O est de 3,05 Å.

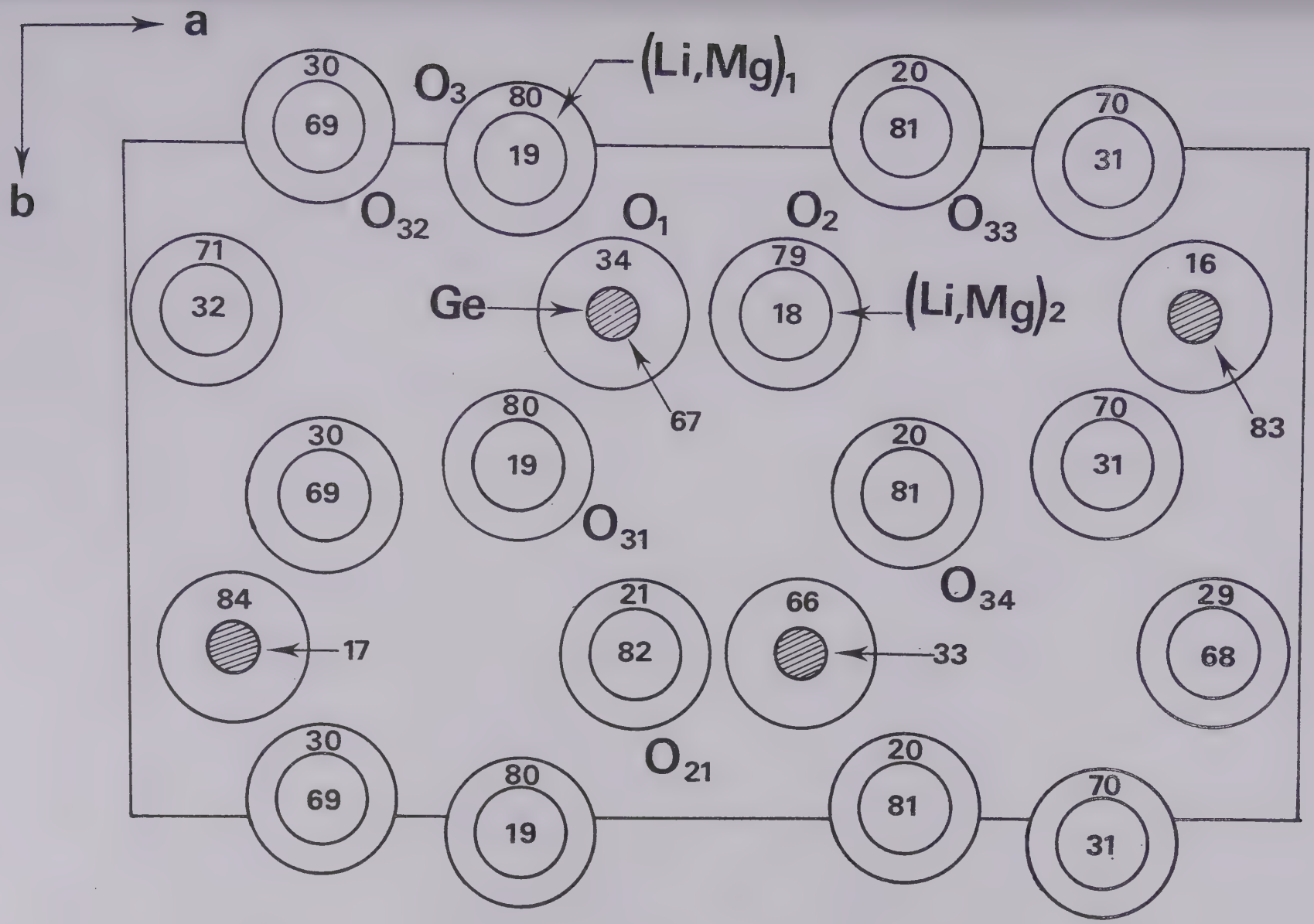

a
b
30
69
80
19
O3
(Li,Mg)1
20
81
70
31
O32
O1
O2
O33
71
32
34
Ge
79
18
(Li,Mg)2
16
67
83
80
19
30
69
20
81
70
31
O31
O34
84
17
21
82
66
33
29
68
O21
30
69
80
19
20
81
70
31

fig. V.4

$Ge - O_1$	1,77 ± 0,02 Å	$O_1 - Ge - O_2$	110,7 ± 0,8°
$Ge - O_2$	1,73	$O_1 - Ge - O_{31}$	110,9
$Ge - O_3$	1,76	$O_1 - Ge - O_3$	110,9
$Ge - O_{31}$	1,76	$O_2 - Ge - O_3$	110,1
		$O_2 - Ge - O_{31}$	109,1
		$O_3 - Ge - O_{31}$	106,1
$O_1 - O_2$	2,87 ± 0,04 Å		
$O_1 - O_3$	2,90		
$O_1 - O_{31}$	2,90		
$O_2 - O_3$	2,84		
$O_2 - O_{31}$	2,84		
$O_3 - O_{31}$	2,81		
$LiMg_1 - O_1$	1,85 ± 0,04 Å	$O_1 - LiMg_1 - O_{21}$	113,2 ± 1,5°
$LiMg_1 - O_{21}$	1,95	$O_1 - LiMg_1 - O_{32}$	115,1
$LiMg_1 - O_{3b}$	2,05	$O_1 - LiMg_1 - O_{3b}$	103,4
$LiMg_1 - O_{32}$	1,92	$O_{3b} - LiMg_1 - O_{32}$	106,0
		$O_{21} - LiMg_1 - O_{3b}$	89,1
$O_1 - O_{32}$	3,18 ± 0,04 Å	$O_{21} - LiMg_1 - O_{32}$	123,7
$O_1 - O_{3b}$	3,06		
$O_1 - O_{21}$	3,17		
$O_{3b} - O_{32}$	3,17		
$O_{3b} - O_{21}$	2,81		
$O_{21} - O_{32}$	3,41		
$LiMg_2 - O_1$	1,87 ± 0,04 Å	$O_1 - LiMg_2 - O_{2b}$	109,9 ± 1,5°
$LiMg_2 - O_{2b}$	2,05	$O_1 - LiMg_2 - O_{33}$	115,8
$LiMg_2 - O_{33}$	1,97	$O_1 - LiMg_2 - O_{34}$	115,8
$LiMg_2 - O_{34}$	1,97	$O_{2b} - LiMg_2 - O_{33}$	95,2
		$O_2 - LiMg_2 - O_{34}$	95,2
$O_1 - O_{2b}$	3,21 ± 0,04 Å	$O_{33} - LiMg_2 - O_{34}$	119,6
$O_1 - O_{33}$	3,26		
$O_1 - {}_{34}$	3,26		
$O_{2b} - O_{33}$	2,97		
$O_{2b} - O_{34}$	2,97		
$O_{33} - O_{34}$	3,41		

Tableau V.5.

Distances et angles interatomiques de Li_2MgGeO_4

Cette structure appartient à la famille des structures tétraédriques normales définies par PARTHE ([140]). Chaque type d'atome dans cette structure doit avoir pour proche voisin quatre autres atomes situés au sommet d'un tétraèdre. Ces quatre atomes peuvent appartenir au même élément ou à des éléments différents. La condition nécessaire d'établissement d'une structure tétraédrique normale est que la concentration en électrons de valence (CEV) représentant le rapport du nombre total d'électrons de valence au rapport total d'atomes du composé soit égal à 4. Ceci se vérifie pour les composés Li_2MgGeO_4 et Li_3PO_4.

V.3. COMPARAISON DES STRUCTURES DE Li_3PO_4 (H.T.) Li_2MgGeO_4, Li_4GeO_4 (γ) et Mg_2GeO_4 (olivine)

L'examen des structures de ces composés montre qu'elles sont toutes formées d'un réseau hexagonal compact plus ou moins déformé d'ions oxygène. Les projections de la maille de Li_4GeO_4 (variété γ) sur le plan xoz (fig. V.5) des mailles de Li_3PO_4 variété haute température et de Mg_2GeO_4 (variété olivine) sur le plan xoy (figures V.6.et V.7.) mettent bien en relief cette distribution hexagonale compacte.

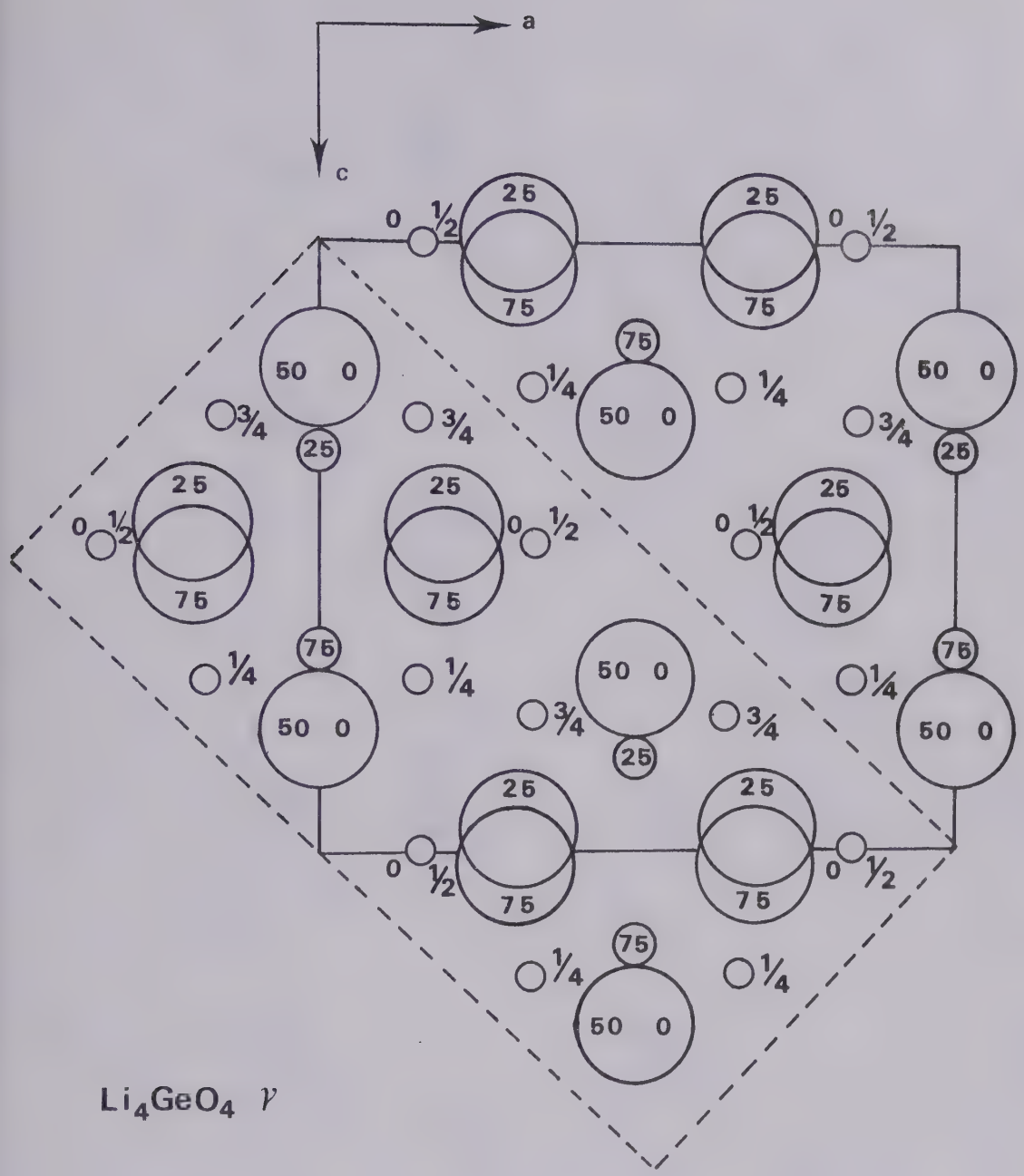
Dans Li_3PO_4 (haute température) et la forme γ de Li_4GeO_4, les ions P^{5+}, Li^+, Ge^{4+} se placent en site tétraèdrique tandis qu'avec Mg_2GeO_4 (olivine), on voit apparaître les ions Mg^{2+} en site octaédrique.

L'analogie des structures de Li_3PO_4 (haute température) et de Mg_2GeO_4 (olivine) est non seulement due à l'empilement hexagonal compact des ions oxygène commun aux deux structures, mais encore à la similitude des arrangements spatiaux des atomes de phosphore et de germanium qui se situent dans des sites tétraédriques homologues.

Le passage de la structure Li_3PO_4 (H.T.) à celle de Li_4GeO_4 (γ) s'explique aisément à partir de la projection de la maille de Li_3PO_4 sur le plan xoz. Il suffit de remplacer les quatre atomes de phosphore par des atomes de germanium en les amenant dans un site tétraédrique voisin de celui du phosphore et de même cote.

Parallèlement, les quatre sites tétraédriques placés en position 1/4 et 3/4 perdent leur atome de lithium au profit des deux sites tétraédriques (en pointillé fig. V.8) placés de part et d'autre du site initial. Les huit autres atomes de lithium en position 1/2 restent inchangés. La maille comporte alors seize atomes de lithium. Ceci permet d'expliquer le passage de la formule Li_3PO_4 à Li_4GeO_4.

Une filiation structurale entre ces diverses phases peut donc s'expliquer par une modification dans l'occupation des sites du réseau hexagonal compact d'oxygène. On évolue progressivement de la structure type olivine (8 Mg en site octaédrique + 4 Ge en site tétraédrique) à celle de la phase Li_2MgGeO_4 (8 Li en site



Li_4GeO_4 γ

○ Li^+

○ Ge^{4+}

◯ O^2

fig V.5

Li_3PO_4 (haute température)

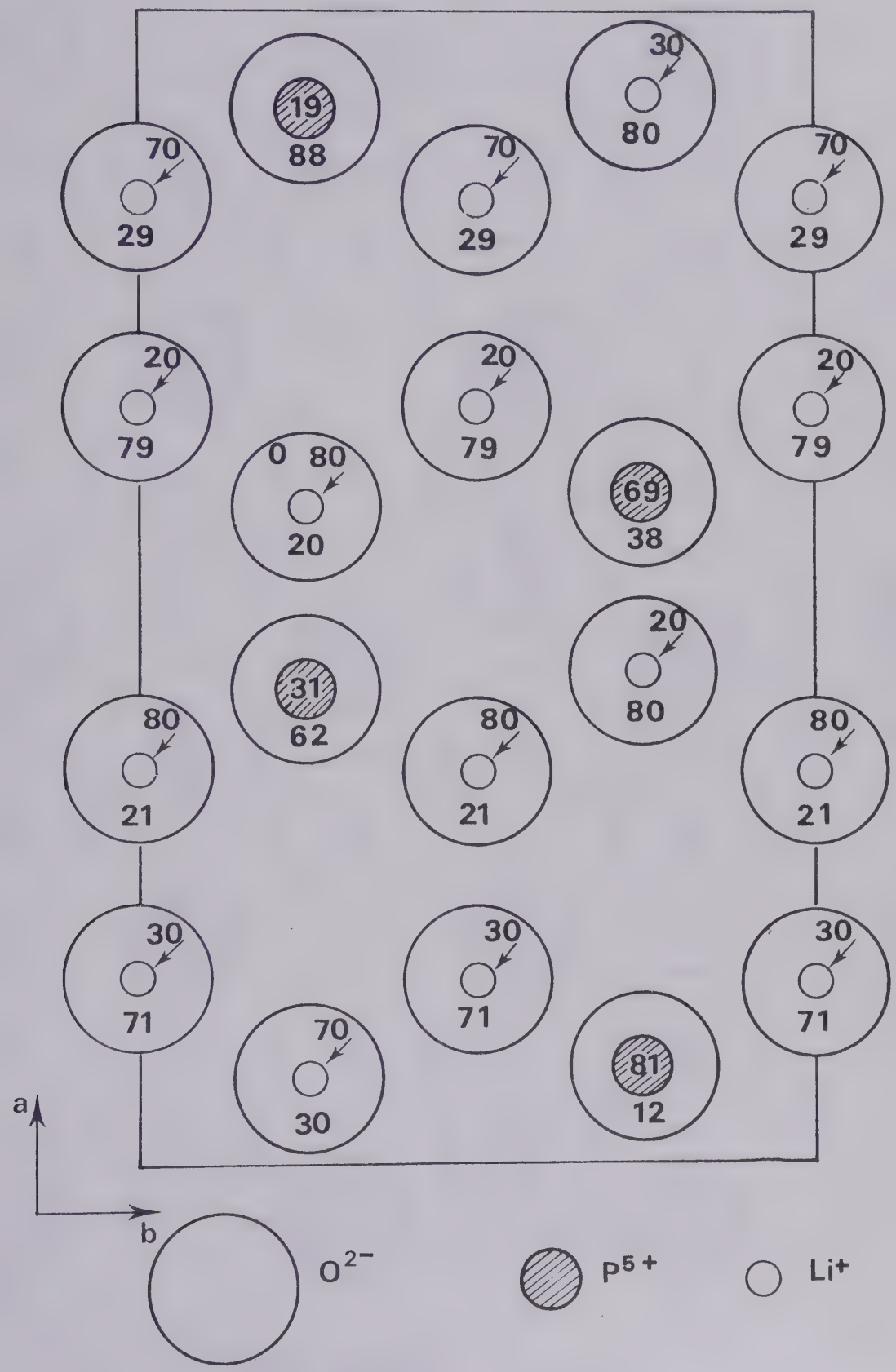
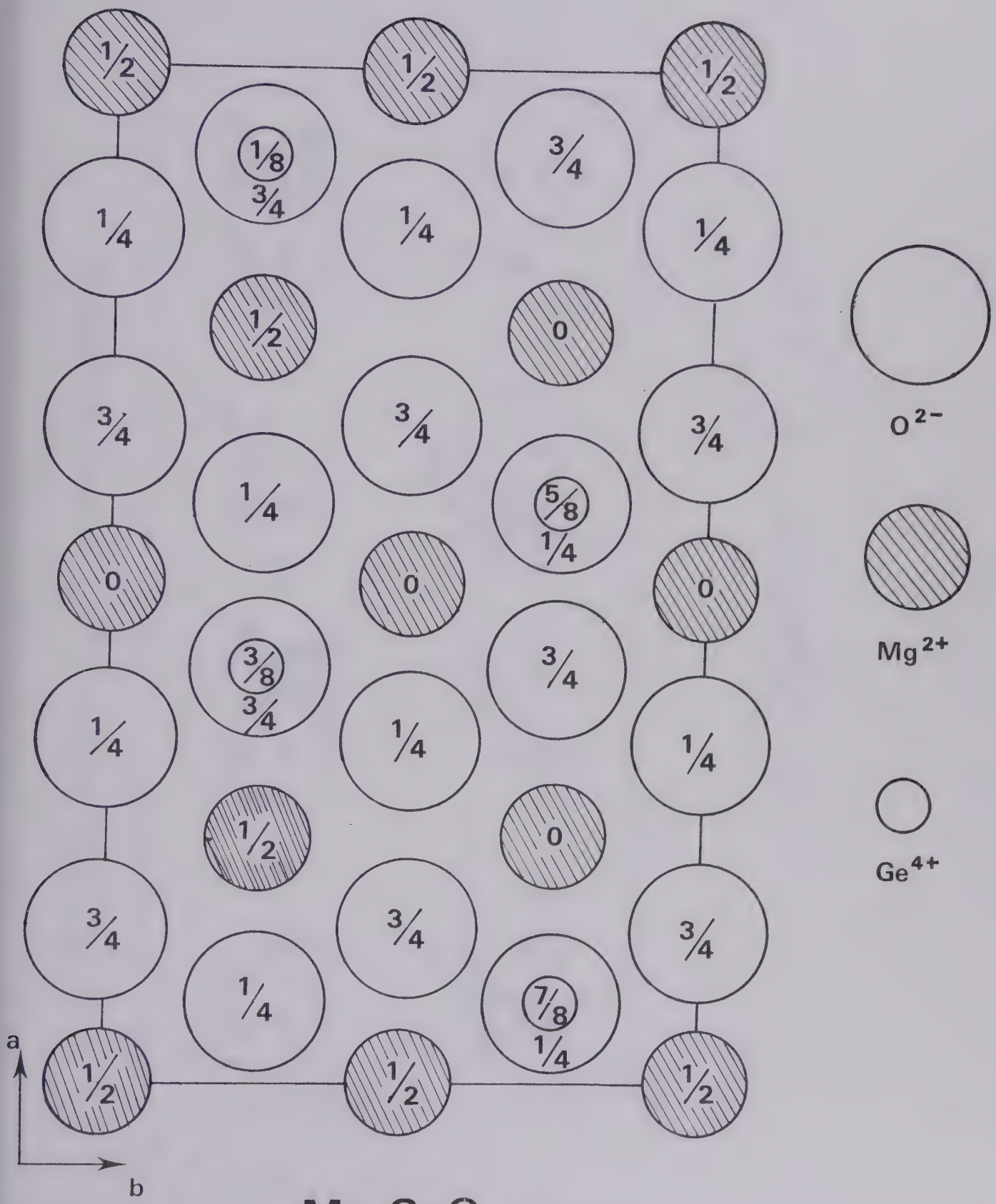


fig V. 6



Mg_2GeO_4 (olivine)

fig . V .7

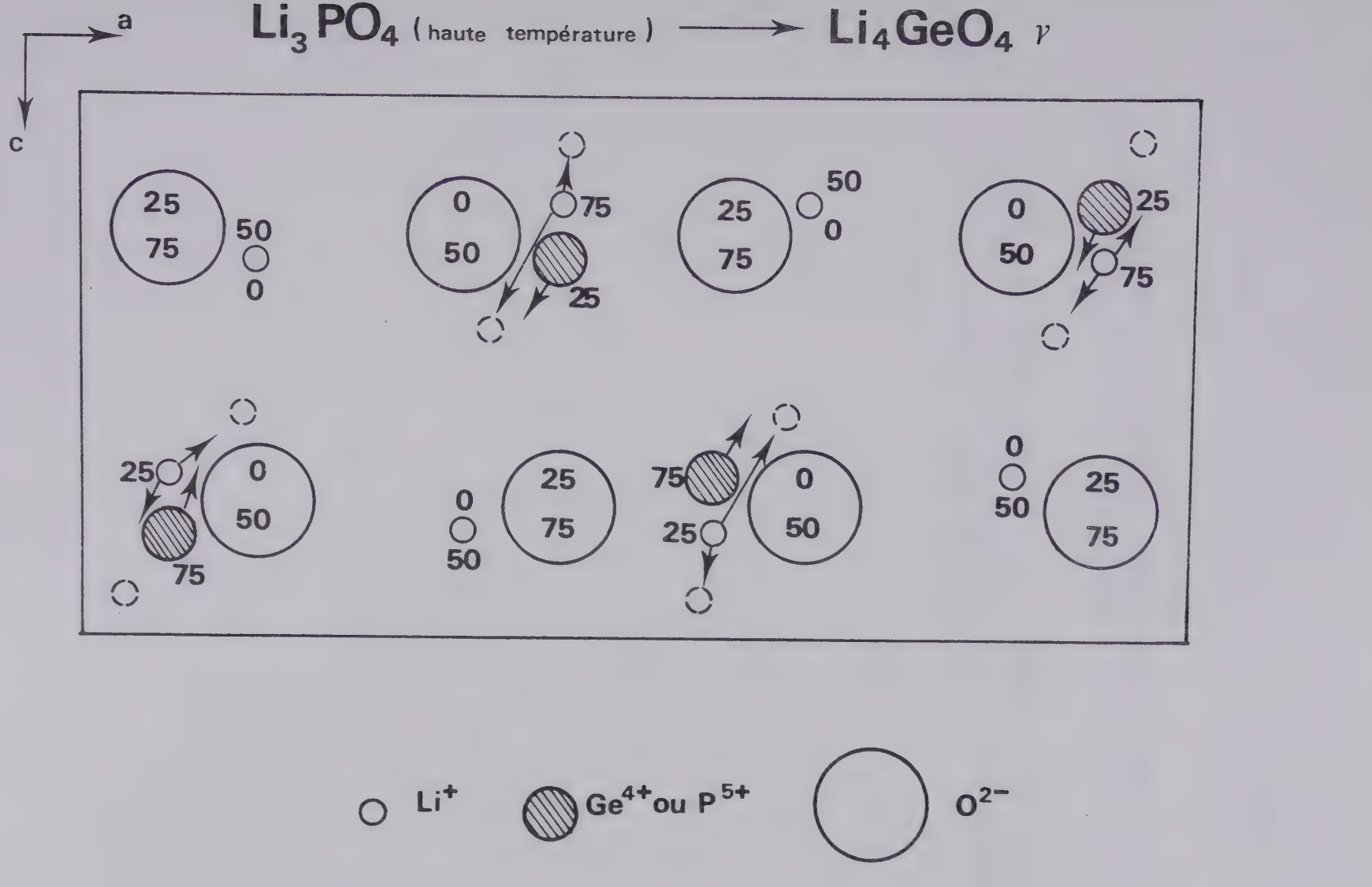

a
c
Li_3PO_4 (haute température) ⟶ Li_4GeO_4 γ
25
75
50
0
0
50
75
25
25
75
50
0
0
50
25
75
25
0
50
75
0
50
25
75
75
25
0
50
0
50
25
75
Li^+
Ge^{4+} ou P^{5+}
O^{2-}

fig V.8

tétraédrique + 4 Mg en site tétraédrique), puis à celle de Li_4GeO_4 (γ) (16 Li en site tétraédrique et 4 Ge en site tétraédrique).

Cette évolution laisse présager la possibilité de formation de solutions solides continues ; c'est ce que nous avons tenté de vérifier. Dans le cas du magnésium en particulier la solution solide entre Li_4GeO_4 (γ) et Mg_2GeO_4, de composition $Li_{4-x}Mg_{x/2}GeO_4$, présente un domaine d'existence assez étendu avec $0,44 \leq x \leq 2,5$ (fig. V.9).

Les paramètres de la maille varient très peu avec la teneur en magnésium en raison de la faible différence entre les rayons ioniques du lithium et du magnésium.

Nous avons vérifié, par ailleurs, l'existence de solutions solides pour les autres métaux considérés. Les domaines d'existence sont beaucoup plus limités ; ils varient avec la nature et le rayon ionique du métal.

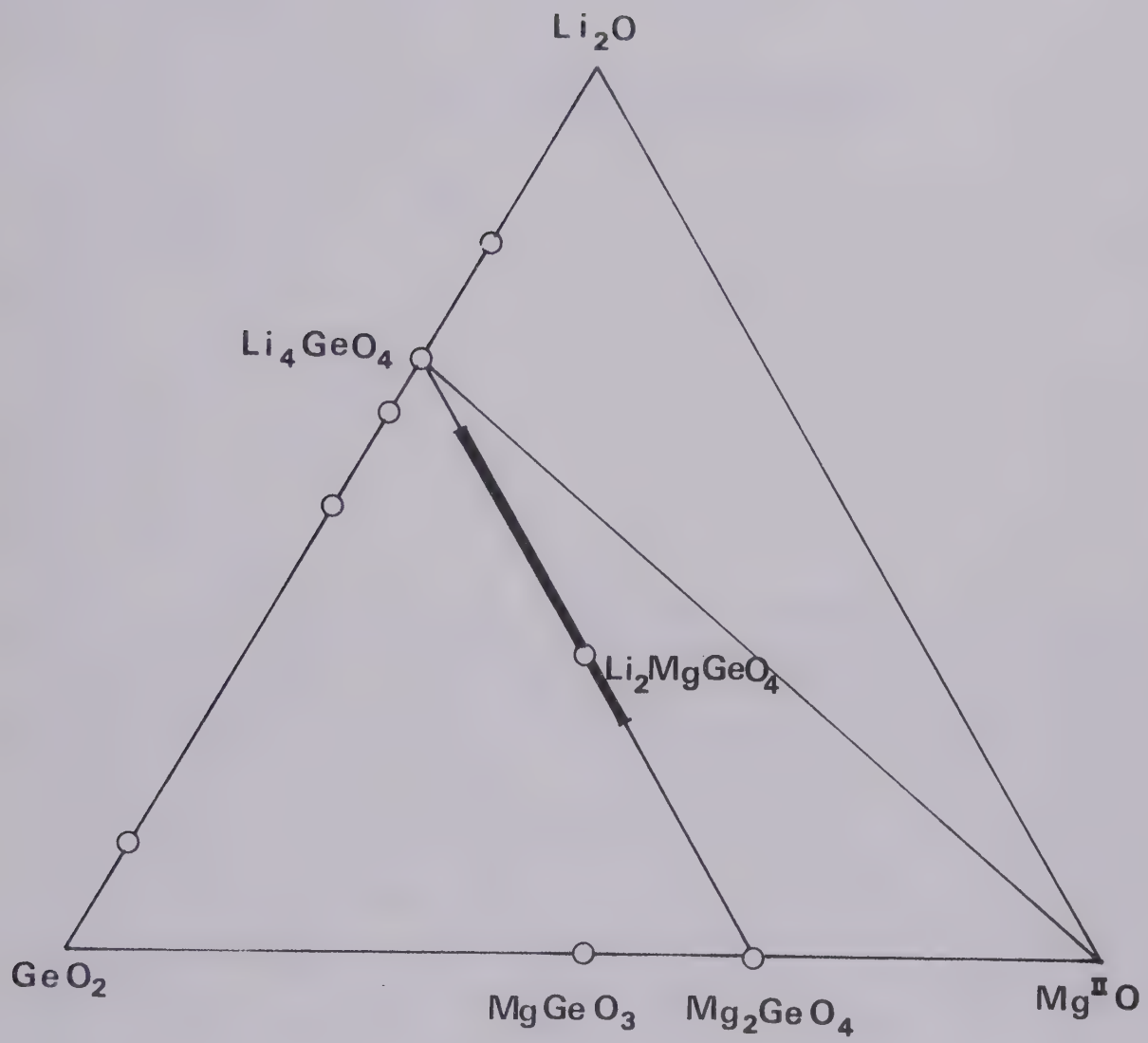


fig. V. 9

Résultats et conclusions

Dans une première partie ayant pour objectif la cristallisation de germanates alcalins (Na, Li) à partir de solutions aqueuses en vue de l'obtention de composés anhydres définis, les isothermes 30 et 80°C des ternaires H_2O-GeO_2-M^I_2O ont été ébauchées. Quelques essais de synthèses hydrothermales ont également contribué à cette recherche, mais n'ont apporté, avec les moyens mis en oeuvre, aucun résultat nouveau. Alors que toute une série de composés hydratés, allant du monogermanate au pentagermanate à n moles d'eau était annoncée, un nombre limité d'espèces hydratées s'est manifesté. Ces résultats mettent en doute l'existence de polyèdres GeO_4 très condensés dans les solides en équilibre avec les solutions aqueuses. Une espèce chimique nouvelle $Na_3HGeO_4.5\ H_2O$, isotype du silicate homologue, a été identifiée et son domaine de cristallisation précisé. Deux autres germanates hydratés $Na_2H_2GeO_4.6\ H_2O$ et $Na_3HGe_7O_{16}.4\ H_2O$ ont également précipité. Le dernier d'entre eux, isolé aussi dans le cas du lithium, s'identifie, après examen radiocristallographique, aux composés de type zéolite de formule $M^I_3HGe_7O_{16}.4\ H_2O$ (M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 et Tl) isotypes de la pharmacosidérite $KFe_4|(OH)_4(AsO_4)_3|$ 6 à 8 moles H_2O. Cependant, les dosages effectués sur les phases solides conduisent à une formulation différente ; l'absence de monocristal nous a interdit d'aboutir à des conclusions nettes.

Les germanates de lithium sont moins solubles dans l'eau que ceux du sodium. A partir des solutions aqueuses à 80°C seuls le composé zéolite déjà cité et la phase anhydre Li_2GeO_3 ont cristallisé.

Les germanates anhydres de sodium isolés antérieurement correspondent aux espèces Na_2GeO_3, $Na_2Ge_2O_5$, $Na_2Ge_4O_9$ et $Na_4Ge_9O_{20}$; l'existence des deux derniers polygermanates était contestée par différents auteurs. Dans notre étude tous les solides ont été retrouvés à l'exception du digermanate. Le composé $Na_2Ge_4O_9$ caractérisé s'est révélé entièrement métastable à toutes les températures dans le binaire Na_2O-GeO_2 ; il se décompose irréversiblement en ennéagermanate vers 675°C. Dans la zone de concentration riche en Na_2O étudiée en atmosphère inerte, deux solides nouveaux sont apparus :

- l'orthogermanate Na_4GeO_4 cristallisant sous deux formes allotropiques,
- le digermanate tribasique $Na_6Ge_2O_7$.

La variété β de Na_4GeO_4 stable à l'ambiante, orthorhombique, fournit un diagramme de diffraction X très voisin du germanate hydraté $Na_3HGeO_4.5\ H_2O$. Il semblerait donc que ce dernier édifice cristallin, en équilibre avec les solutions aqueuses soit stabilisé par les moles d'eau intervenant dans sa constitution. La seconde forme α de Na_4GeO_4, également orthorhombique, stable au-dessus de 600°C, appartient à la série de formule Na_4BO_4 (B^{IV} = Sn, Pb, Ti, Cr et V). Les mélanges plus riches en oxyde de sodium n'ont pu être étudiés thermiquement ou par radiocristallographie par suite de l'agressivité des produits mis en oeuvre vis à vis des métaux réfractaires. En particulier, l'hypothèse de la formation d'un germanate M_8GeO_6 rencontrée dans le lithium n'a pu être vérifiée. Le composé $Na_6Ge_2O_7$ identifié n'est stable que dans un domaine étroit de température compris entre 800 et 850°C. En plus des espèces isolées dans le binaire oxyde de sodium-dioxyde de germanium, neuf équilibres stables ou métastables ont été mis en évidence.

Les germanates anhydres de lithium ont pu être examinés, par contre, dans tout le domaine de concentration du binaire. Les phases présentées dans les travaux antérieurs étaient en plus grand nombre ; cinq composés participaient aux équilibres entre phases, trois autres avaient fait l'objet d'études structurales. Dans la zone comprise entre Li_2GeO_3 et GeO_2, un seul germanate $Li_2Ge_7O_{15}$ s'est manifesté ; les solides $Li_4Ge_9O_{20}$ et $Li_2Ge_2O_5$ signalés auparavant sont métastables à toutes les températures. Par ailleurs, le diagramme de poudre attribué à un composé de formule $Li_6Ge_8O_{19}$ est en fait constitué par la superposition de raies de diffraction de deux autres germanates. Les phénomènes thermiques rencontrées sur les courbes d'A.T.D. pour des mélanges préalablement recuits et à forte teneur en Li_2O ont mis en évidence de nombreux équilibres invariants et trois germanates :

- l'orthogermanate Li_4GeO_4, trimorphe,
- le digermanate dibasique $Li_6Ge_2O_7$,
- le monogermanate tétrabasique Li_8GeO_6 dimorphe.

Le composé Li_4GeO_4 cristallise sous la forme de trois variétés : orthorhombique γ isotype du titanate (forme basse température), monoclinique β qui donne selon des travaux antérieurs des solutions solides avec une seconde variété de titanate homologue, et la variété α stable jusqu'à la fusion, non isotype d'autres composés de formule Li_4BO_4 (avec B = Ti, Si ou Co). Ajoutons que les variétés de Li_4SiO_4 et

Li_4CoO_4 stables à l'ambiante se rattachent au même groupe d'espace que les formes β du germanate et du titanate. Le germanate $Li_6Ge_2O_7$ n'apparaît qu'après des traitements thermiques vers 800°C ; après sa formation, il reste stable à l'ambiante et donne lieu à un péritectoïde à l'échauffement (970°C). Quant au germanate Li_8GeO_6 il montre deux arrangements cristallins : le premier ne se constitue qu'au-dessus de 780°C et ne semble pas se rattacher à des familles de composés déjà décrites ; le second, cubique, stable au-dessus de 910°C peut être considéré comme dérivant de la maille de l'oxyde Li_2O par substitution partielle des cations.

Le dioxyde GeO_2, connu essentiellement sous les formes allotropiques, de type quartz α et de type rutile, a fait l'objet de nombreuses études tendant à mettre en évidence d'autres arrangements cristallins analogues à ceux rencontrés pour le dioxyde de silicium ; c'est ainsi que les formes quartz β (hexagonale) et cristobalite (quadratique) ont été présentées pour GeO_2. Dans notre travail, nous avons tout d'abord montré l'influence des ions Na^+ et Li^+, catalyseurs de la transformation quartz-rutile, sur la température de l'énantiotropie. En effet, les rayons ioniques du sodium (0,95 Å) et du lithium (0,65 Å) conditionnent une éventuelle substitution du germanium (0,53 Å) ; le lithium constitue, dans les deux formes stables de GeO_2, des solutions solides limitées à un étroit domaine de concentration tandis que l'oxyde de sodium est pratiquement insoluble. Dans ce dernier cas, l'énantiotropie cristalline s'effectue à 1033°C. Par ailleurs, l'enthalpie et la température de fusion de la forme rutile (équilibre thermodynamiquement métastable) ont été évaluées par A.T.D. et par le calcul à partir de grandeurs physiques connues. Enfin, l'examen radiocristallographique à température croissante a montré, vers 950°C, un spectre de diffraction X différent de ceux proposés par les auteurs. Le problème des variétés cristallines du dioxyde de germanium reste donc encore incomplètement résolu.

L'orthogermanate Li_4GeO_4 isolé dans le binaire précédent montrait un environnement tétraédrique des cations Li^+ et Ge^{4+} dans un réseau d'oxygène. Cet ordonnancement des ions nous a incité à envisager des substitutions par des cations divalents s'accommodant de la coordinence 4.

Les métaux Zn, Cd, Ca, Mg, Fe, Co et Ni ont successivement été introduits sous la forme d'oxydes ou de germanate M_2GeO_4. Un monocristal de formule Li_2MgGeO_4 a pu être isolé. L'étude de la structure a permis d'insérer ce germanate mixte dans une série faisant intervenir les types structuraux Li_3PO_4 (haute température), Li_4GeO_4 (basse température) et Mg_2GeO_4 (olivine). Dans cet ensemble, qui comprend le même empilement hexagonal compact plus ou moins déformé d'atomes d'oxygène, le passage d'une structure à l'autre se traduit par des modifications dans l'occupation des sites de ce réseau. Cette filiation a été confirmée par la formation de solutions solides de formule $Li_{4-x}Mg_{x/2}GeO_4$ dans un domaine de concentrations compris entre $0,44 \leq x \leq 2,5$. L'étendue des solutions solides est beaucoup plus restreint lorsque les rayons ioniques des autres métaux diffèrent notablement de celui du cation lithium.

En conclusion de cette étude, un certain nombre de germanates de sodium et de lithium, anhydres ou hydratés, ont été synthétisés et caractérisés pour la première fois. L'établissement des équilibres entre phases condensées, poursuivi conjointement à des examens radiocristallographiques, a permis de préciser les conditions de formation des espèces identifiées. Cette recherche nous a conduit à réfuter l'existence ou la stabilité de quelques composés signalés antérieurement. Par ailleurs, ce travail a été étendu par la synthèse de germanates mixtes de formule $Li_2M^{II}GeO_4$ mettant en jeu des substitutions du type : $2\ Li^+ + Ge^{4+} \rightleftarrows 3M^{2+}$.

Tout au long de la présentation des résultats, nous nous sommes efforcés de confronter les phases isolées avec celles fournies dans la littérature scientifique concernant les composés oxygénés des groupes IV (silicium, étain, plomb et titane) ou des éléments de transition au même degré d'oxydation. Dans l'ensemble, peu d'analogies sont apparues tant sur le plan de la stabilité que sur le plan structural. Ces résultats mettent nettement en évidence la cristallochimie particulière des composés oxygénés du germanium.

Quelques essais sous haute pression réalisés au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux ont été entrepris sur les germanates mixtes Li_2MgGeO_4 et Li_2CoGeO_4. Les premiers résultats semblent prometteurs ; l'étude des diagrammes de poudre est en cours. Ces tentatives seront étendues par la suite aux composés Li_2NiGeO_4 et Li_2FeGeO_4 susceptibles de présenter des propriétés thermomagnétiques intéressantes. Enfin des essais de synthèse hydrothermale devront être tentés pour préparer d'autres germanates mixtes avec des métaux M^{II} ou M^{III}.

Bibliographie

(1) *A.W. LAUBENGAYER, D.J. MORTON :* J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, p. 2303.

(2) *J.H. MULLER :* Roc. Am. Phil. Assoc., 1926, (3), 65, p. 183.

(3) *R. SCHWARZ, E. HUF :* Z. anorg. allg. Chem., 1931, 203, p. 188.

(4) *Y. KOTERA, M. YONEMURA :* Trans. Faraday Soc., 1963, 59, p. 147.

(5) *J.H. MULLER, H.R. BLANK :* J. Amer. Chem. Soc., 1924, 46, p. 2358.

(6) *R. BOUAZIZ :* Ann. Chim. Fr., 1961, p. 345.

(7) *HOLT et SINS :* J. Chem. Soc., 1894, p. 440.

(8) *E. RENGADE :* Ann. Chim. Phys., 1907, p. 348.

(9) *H.R. CARVETH :* U.S. Patent I., 685.520, 25 septembre 1928.

(10) *H.R. CARVETH :* G.B. Patent, 264.724, 27 january 1927.

(11) *E. HERZOG :* German Patent, 672.055, 18 february 1939.

(12) *E. HERZOG :* U.S. Patent, 2.202.252, 28 may 1940.

(13) *E. RINCK, Y. CHASSAIN:* C.R. Acad. Sci., 1952, 234, p. 958.

(14) *H. OSTERTAG, Y. CHASSAIN :* C.R. Acad. Sci., 1954, 238, p. 684.

(15) *G.J. CUNNINGHAM :* U.S. Patent, 2.784.061, 5 march 1957.

(16) *R.E. HULSE :* U.S. Patent, 2.685.500, 3 august 1954.

(17) *R. KOHLMULLER :* Thèse PARIS 1959, Ann. Chim. Fr., 1959, p. 1183.

(18) *C.C. ADDISON, J.A. MANNING :* J. Chem. Soc., 1964, 940, p. 4887.

(19) *L. BREVER, J. MARGRAVE* : U.S. Atomic Energ. Comm. Nat. Sci. Found. WASHINGTON, UCRL/1864, 1952, p. 2.

(20) *LEBLANC, K. BRODE* : Z. anorg. allg. Chem., 1902, 8, p. 720.

(21) *F. HALLA, H. TOMPA* : Z. anorg. allg. Chem., 1934, 219, p. 321.

(22) *F. HALLA, H. TOMPA* : Z. anorg. allg. Chem., 1935, 220, p. 18.

(23) *N.D. SCOTT* : U.S. Patent 2.202.270, 28 may 1940.

(24) *A. KLEMENC, G. OFNER, H. WIRTH* : Z. anorg. allg. Chem., 1951, 265, p. 221.

(25) *E. ZINTL, H.H. BAUMBACH* : Z. anorg. allg. Chem., 1931, 13, p. 88.

(26) *R. BOUAZIZ, G. PAPIN, A.P. ROLLET* : C.R. Acad., Sci., 1966, 262, p. 1051.

(27) *M. de FORCRAND* : C.R. Acad. Sci., 1900, 130, p. 1468

(28) *P. PIERRON* : Bull. Soc. Chim. Fr., 1939, 6, p. 237.

(29) *A.J. COHEN* : J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, p. 3762.

(30) *A.J. COHEN* : Inorg. Synthesis, 1957, 5, p. 5.

(31) *J. AUBRY, Ch. GLATZER* : Bull. Soc. Chim. Fr., 1957, p. 809.

(32) *L. BREWER, J. MARGRAVE* : J. Phys. Chem., 1955, 59, p. 421.

(33) *D.L. HILDEBRAND, W.F. HALL, N.D. POTTER* : J. Chem. Phys., 1963, 39(2), p. 296.

(34) *G. PAPIN, M. MICHAUD, R. BOUAZIZ* : C.R. Acad. Sci., 1969, 268, série C, p. 1691.

(35) *Th. DUPUIS, C. DUVAL* : Anal. Chim. Acta, 1950, 4, p. 186.

(36) *A. TCHAKIRIAN* : Bull. Soc. Chim. Fr., 1943 (5), 10, p. 98.

(37) *P. BEVILLARD* : C.R. Acad. Sci., 1952, 234, p. 2606.

(38) *P. BEVILLARD* : C.R. Acad. Sci., 1952, 235, p. 880.

(39) *K. STEWARD* : The Gas World, 1953, 157, p. 794.

(40) *J.F. REED* : Anal. Chem., 1966, 38(8), p. 1085.

(41) *H.J. CLULEY* : Analyst., 1951, 76, p. 517.

(42) *P. BEVILLARD* : Thèse Doct. ès Sciences Physiques, PARIS 1953.

(43) *A. TCHAKIRIAN* : C.R. Acad. Sci., 1928, 187, p. 229.

(44) *ABEL* : Anal. Chem., 1960, 32, p. 1886.

(45) *K.L. CHENG* : Anal. Chim. Acta, 1966, 35, p. 293.

(46) *E. WUNDERLICH, E. GÖHRING* : Z. Anal. Chem., 1959, 169, p. 346.

(47) *E.A. KNYAZEV, S.V. BORISOVA* : Zh. neorg. Khim., S.S.S.R., 1967, 12, n° 10, p. 2785.

(48) *W. PUGH* : J. Chem. Soc., LONDON, 1926, p. 2828.

(49) *W. PUGH* : Trans. Roy. Soc. S. Africa, 1932, 21, p. 67.

(50) *R. SCHWARZ, F. HEINRICH* : Z. Anorg. allg. Chem., 1932, 205, p. 43.

(51) *P.B. JAMIESON, L.S.D. GLASSER* : Acta Cryst., 1967, 22, p. 507.

(52) *H. NOWOTNY, A. WITTMANN* : Monatsh. Chem., 1954, 85, p. 558.

(53) *J. HAAS, N. KONOPIK, F. MARK, A. NECKEL :* Monatsh. Chem., 1964, 95, (4-5), p. 1173.

(54) *A. BON, C. GLEITZER :* C.R. Acad. Sci., 1973, 277, série C, p. 1109.

(55) *E. LATIU, L. CICOARE :* Ser. Stünte chim., 1960, 7, p. 49.

(56) *C. DUVAL, J. LECOMTE :* C.R. Acad. Sci., 1952, 234, p. 2445.

(57) *M. VILTANGE :* C.R. Acad. Sci., 1954, 239, p. 61.

(58) *H. NOWOTNY, A. WITTMANN :* Monatsh. Chem., 1953, 84, p. 701.

(59) *H. NOWOTNY, G. SZEKELY :* Monatsh. Chem., 1952, 83, p. 568.

(60) *A. WITTMANN, H. NOWOTNY :* Monatsh. Chem., 1956, 87, p. 654.

(61) *J. von ZEEMANN :* Acta Cryst., 1959, 12, p. 252.

(62) *E.R. SHAW, J.F. CORWIN, J.W. EDWARDS :* J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, p. 1536.

(63) *J.P. LABBE :* Thèse Doctorat ès Sciences Physiques, PARIS, 1965.

(64) *E. HAUSER, H. BITTNER, H. NOWOTNY :* Monatsh. Chem., 1970, 101, p. 1864.

(65) *H. BITTNER, W. KERBER :* Monatsh. Chem., 1969, 100, p. 427.

(66) *H. BITTNER, E. HAUSER :* Monatsh. Chem., 1970, 101, p. 1471.

(67) *Y. GINETTI :* Bull. Soc. Chim. Belg., 1954, 63, p. 460.

(68) *B. MONNAYE, R. BOUAZIZ :* C.R. Acad. Sci., 1969, 269, série C, p. 981.

(69) *A. CHRETIEN :* Ann. Chim., 1929, 12, p. 26.

(70) *F.A.H. SCHREINEMAKERS :* Z. Phys. Chem., 1893, 11, p. 76.

(71) *P.B. JAMIESON, L.S.D. GLASSER :* Acta Cryst., 1966, 20, p. 373.

(72) *A.P. ROLLET, R. COHEN-ADAD et Coll.* : Rev. Chim. Minér., 1964, 1, p. 451.

(73) *R. SCHWARZ :* Chem. Ber., 1929, 62, p. 2477.

(74) *S.G. TRESVYATSKII :* Dopov. Akad. Nauk. Ukr. R.S.R., 1958, 3, p. 295.

(75) *M.K. MURTHY, J. AGUAYO :* J. Amer. Ceram. Soc., 1964, 47, (9), p. 444.

(76) *H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN, H. NOWOTNY :* Monatsh. Chem., 1971, 102, p. 964.

(77) *A. WITTMANN, P. PAPAMANTELLOS :* Monatsh. Chem., 1960, 91, p. 855.

(78) *J.H. JOLLY, R.L. MYKLEBUST :* Acta Cryst., 1968, B 24, p. 460.

(79) *J.F. WHITE, E.R. SHAW, J.F. CORWIN, A. PABST :* Anal. Chem. 1959, 31, p. 315.

(80) *N. INGRI, S. LUNDGREN :* Arkiv Kemi, 1961, 18, p. 479.

(81) *N. INGRI, G. LUNDGREN :* Acta Chem. Scand., 1963, 17, p. 617.

(82) *G.R. NEWNS, R. HANKS :* J. Chem. Soc., 1966, p. 954.

(83) *C.A. ROBBINS, E.M. LEVIN :* Amer. J. Sci., 1959, 65, p. 257.

(84) *A.J. MAJUMDAR, R. ROY :* J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, 27, p. 1901.

(85) *J.F. SARVER, F.A. HUMMEL :* J. Amer. Ceram. Soc., 1960, 43, (6), p. 336.

(86) *V.G. HILL, L.L.Y. CHANG :* Amer. Mineral., 1968, 53, (9-10), p. 1744.

(87) *J.F. SARVER :* Amer. J. Sci., 1961, 259, p. 709.

(88) *E.C. SHAFER, R. ROY* : 1956, The system GeO_2-SiO_2 : Tenth Technical Report on U.S. Army Signal Corps Contract DA 36 039, SC 63099, College of Mineral Industries, The Pensylvania State University.

(89) *SABATIER* : Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist., 1954, 77, p. 953 et 1077.

(90) *SINELKOV* : Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1953, 92, p. 369.

(91) *YOUNG* : Rep. U.S. Dep. Commerce off.Techn. Serv. n° AD 276.235, 1962.

(92) *A.J. MAJUMDAR, Mc KINSTREY, R. ROY* : J. Phys. Chem. Solids, 1954, 25, p. 1487.

(93) *H. BÖHM* : Naturwissenschaften, 1968, 55, (12), p. 648.

(94) *E. HAUSER, H. NOWOTNY, K.J. SEIFERT* : Monatsh. Chem., 1970, 101, p. 715.

(95) *K.J. SEIFERT, H. NOWOTNY, E. HAUSER* : Monatsh. Chem., 1971, 102, p. 1006.

(96) *H.F. FISCHMEISTER* : Z. Phys. Chem., 1956, 7, p. 91.

(97) *A. NAVROTSKY* : J. Inorg. nucl. Chem., 1971, 33, p. 1119.

(98) *K.K. KELLEY, A.V. CHRISTENSEN* : U.S. Bur. Mines Rept. Inv. 5710, 1961.

(99) *R.J.L. ANDON, K.C. MILLS* : J. Chem. Thermodyn., 1971, 3, p. 583.

(100) *W. ZACHARIASEN* : Z. Kristallogr., 1928, 67, p. 226.

(101) *SWANSON, TATGE* : Cir. Bur. Stand. n° 539-1, 1933.

(102) *V.M. GOLDSCHMIDT* : Z. Phys. Chem., 1932, 17 B, p. 172.

(103) *W.H. von BAUR* : Acta Cryst., 1956, 9, p. 515.

(104) *W.H. von BAUR, A.A. KHAN* : Acta Cryst., 1971, B 27, p. 2133.

(105) *C. GICQUEL, M. MAYER, R. BOUAZIZ* : C.R. Acad. Sci., 1972, 275, série C, p. 1427.

(106) *M.G. BARKER, D.J. WOOD* : J. Chem. Soc., 1972, p. 2448.

(107) *G. PAPIN* : Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques, 1973, PARIS VI.

(108) *J. D'ANS, J. LÖFFLER* : Z. anorg. allg. Chem., 1930, 191, p. 1.

(109) *P.P. BUDNIKOV, S.G. TRESVYATSKII* : Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1954, 99, (5), p. 761.

(110) *M.K. MURTHY, J. IP* : J. Amer. Ceram. Soc., 1964, 47 (7), p. 328.

(111) *H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN, H. NOWOTNY* : Monatsh. Chem., 1970, 101, p. 46.

(112) *A. WITTMANN, E. MODERN* : Monatsh. Chem., 1965, 96 (2), p. 581.

(113) *H. HAHN, U. THEUNE* : Naturwissenschaften, 1957, 44, p. 33.

(114) *H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN* : Monatsh. Chem., 1968, 99 (1), p. 244.

(115) *H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN* : Z. Kristallogr., 1969, 128, (12), p. 66.

(116) *E. MODERN, A. WITTMANN* : Monatsh. Chem., 1966, 96, p. 1783.

(117) *H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN, H. NOWOTNY* : Monatsh. Chem., 1968, 99, p. 1360.

(118) *W. GRATZER, H. BITTNER, H. NOWOTNY, K.J. SEIFERT* : Z. Kristallogr., 1971, 133, p. 260.

(119) *H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN, H. NOWOTNY* : Monatsh. Chem., 1971, 102, p. 361.

(120) *H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN* : Monatsh. Chem., 1968, 99 (1), p. 251.

(121) *B. PHILIPS, M.G. SCROGER* : J. Amer. Ceram. Soc., 1965, 48 (8), p. 399.

(122) *A.E. AUSTIN* : J. Amer. Ceram. Soc., 1947, 30 (7), p. 218.

(123) *M. JANSEN, R. HOPPE* : Naturwissenschaften, 1973, 60, p. 104.

(124) *H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN, H. NOWOTNY* : Monatsh. Chem., 1969, 100 (1), p. 295.

(125) *R. SCHOLDER, D. RADE, H. SCHWARZ* : Z. anorg. allg. Chem., 1969, 364, p. 113.

(126) *W. SCHARTAU, R. HOPPE* : Naturwissenschaften, 1973, 60, p. 256.

(127) *E. ZINTL, A. HARDER, B. DAUTH* : Elektrochemie, 1934, 40 (8), p. 588.

(128) *J.M. BIJVOET, A. KARSSEN* : Rec. Trav. Chim., 1924, 43, p. 680.

(129) *J.M. BIJVOET, A. CLAASEN, A. KARSSEN* : Verslag. Akad. Wetens Chap., AMSTERDAM, 1926, 35, p. 891.

(130) *GREBENSCHIKOV, SHIRVINSKAYA, TOROPOV* : Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Neorg. Mate., 1966, 2 (2), p. 232.

(131) *V.M. GOLDSCHMIDT* : Nachr. Ges. Wissens, GOTTINGEN, Math. Phys. Klasse, 1931, p. 184.

(132) *A. DURIF-VARAMBON* : Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 1959, LXXXII, p. 285.

(133) *G. EULENBERGER, A. WITTMANN, H. NOWOTNY* : Monatsh. Chem., 1962, 93, p. 1046.

(134) *LUDEKENS* : J. Inorg. Nucl. Chem., 1956, 3, p. 281.

(135) *W. SCHUTZ* : Z. Phys. Chem., B, 1936, 31, p. 292.

(136) *A. DURIF, J.C. JOUBERT* : C.R. Acad. Sci., 1962, 255, p. 2471.

(137) *P. TARTE, C. CAHAY* : C.R. Acad. Sci., 1970, 271, p. 777.

(138) *A.R. WEST, F.P. GLASSER* : J. Solid State Chem., 1972, 4, p. 20.

(139) *J.A. GARD, A.R. WEST* : J. Solid State Chem., 1973, 7, p. 422.

(140) *E. PARTHE* : Cristallochimie des structures tétraédriques, Gordon et Breach, PARIS 1972.

(141) *B.L. DUBEY, A.R. WEST* : Nature-Phys. Sci., 1972, 235, p. 155.

(142) *B.L. DUBEY, A.R. WEST* : J. Inorg. nucl. Chem., 1973, 35, p. 3713.

(143) *R. BOUAZIZ, C. MARAINE* : C.R. Acad. Sci., 1972, 274, série C, p. 390.